



Bundesamt für Strahlenschutz

# Deckblatt

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd.Nr.	Rev.	Seite: I Stand: 16.02.2017
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	

Titel der Unterlage:

EXPERIMENTELLE ARBEITEN ZUR ABSICHERUNG VON MODELLRECHNUNGEN UND  
MAXIMALKONZENTRATIONEN FÜR PLUTONIUM UND AMERICIUM

Ersteller:

KIT-INE

Stempelfeld:

Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragsbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung des BfS.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Revisionsblatt

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: II
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	

Titel der Unterlage:

EXPERIMENTELLE ARBEITEN ZUR ABSICHERUNG VON MODELLRECHNUNGEN UND  
MAXIMALKONZENTRATIONEN FÜR PLUTONIUM UND AMERICIUM

Rev.	Rev.-Stand Datum	UVST	Prüfer	Rev. Seite	Kat.*	Erläuterung der Revision

\*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur  
Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung  
Kategorie S = substantielle Änderung  
mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 1 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

# Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

**Auftragnehmer**

**Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung**

Ort, Unterschrift



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentra- tionen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 2 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

### Impressum:

Auftraggeber: Bundesamt für Strahlenschutz  
Willy-Brandt-Str. 5  
38226 Salzgitter  
Telefon: 030 18333-0  
Telefax: 030 18333-1885  
E-Mail: [epost@bfs.de](mailto:epost@bfs.de)  
Internet: [www.bfs.de](http://www.bfs.de)

### Ersteller:

Institut für Nukleare Entsorgung, Karlsruhe Institut für Technologie  
Internetadresse des Herausgebers: [www.ine.kit.edu](http://www.ine.kit.edu)

Der Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) erstellt. Das BfS behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung des BfS zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 3 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

### Revisionsblatt

Rev.	Rev.-Stand Datum	revidierte Seite	Kat. *)	Erläuterung der Revision

\*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur  
Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung  
Kategorie S = substantielle Revision  
Mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 4 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

### KURZFASSUNG

Autoren:

Titel: Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Stand: 16.02.2017

Im Rahmen dieses Berichts werden Arbeiten des KIT-INE dargestellt, die zu einer deutlich verbesserten Beschreibung des chemischen Verhaltens von Americium und Plutonium in salinaren NaCl-, MgCl<sub>2</sub>- und CaCl<sub>2</sub>-Lösungen führen. Die Arbeiten basieren auf neuen experimentellen Studien und zielen auf die Ableitung belastbarer Am- und Pu-Löslichkeitsgrenzen für die verschiedenen untersuchten Systeme und die Ableitung umfassender thermodynamischer Modellbeschreibungen ab. Beide Aspekte sind von hoher Relevanz im Rahmen von potentiellen Quelltermableitungen für Americium und Plutonium in verschiedenen salinaren aquatischen Systemen und Szenarien. Sowohl Americium als auch Plutonium stellen als langlebige Alphastrahler auf Grund ihrer hohen Radiotoxizität und ihres Inventars in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II sehr wichtige Radionuklide dar, deren chemisches Verhalten und Löslichkeitsgrenzen belastbar beschrieben werden müssen.

Die Hydrolyse dreiwertiger Actiniden und der Effekt von erhöhtem pH auf die Löslichkeit dreiwertiger Actiniden in calciumchloridreichen Lösungen wurde eingehend untersucht und belastbare Löslichkeitsgrenzen sowie ein umfassendes thermodynamisches Model abgeleitet. Die Löslichkeit von Plutonium in verschiedenen salinaren Lösungen unter reduzierenden und nicht-reduzierenden Bedingungen wurde systematisch analysiert und im Rahmen eines neu entwickelten thermodynamischen Modells beschrieben. Der Einfluss von gelöstem Carbonat auf die Americium- und Plutoniumlöslichkeit in MgCl<sub>2</sub>-Lösungen wurde untersucht und qualitative Aussagen zur Am- und Pu-Löslichkeitsbegrenzungen in diesen Lösungen abgeleitet. Im Rahmen dieser Arbeiten abgeleitete thermodynamische Konstanten und Modellparameter wurden in die Thermodynamische Referenzdatenbasis (THEREDA) des BfS implementiert. Entsprechend der in THEREDA angewendeten Qualitätssicherungsprotokolle war es deshalb notwendig, Teilaspekte dieser Arbeiten in wissenschaftlichen Fachzeitschriften zu publizieren. Hierbei handelt es sich um Publikationen zu Löslichkeitsexperimenten, Spektroskopie aquatischer und fester Spezies, sowie thermodynamische Daten. (Neck et al., Pure Appl. Chem., Vol. 81, (2009), pp. 1555-1568., Altmaier et al., Radiochimica Acta, 97, (2009), pp. 187-192., Altmaier et al., Actinide Research Quarterly, No 2., (2011), pp. 29-32.).



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 5 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

### ABSTRACT

Authors:

Title: Experimental studies to validate model calculations and maximum solubility limits for Plutonium and Americium

Status: 16.02.2017

This report focuses on studies of KIT-INE to derive a significantly improved description of the chemical behaviour of Americium and Plutonium in saline NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> brine systems. The studies are based on new experimental data and aim at deriving reliable Am and Pu solubility limits for the investigated systems as well as deriving comprehensive thermodynamic model descriptions. Both aspects are of high relevance in the context of potential source term estimations for Americium and Plutonium in aqueous brine systems and related scenarios. Americium and Plutonium are long-lived alpha emitting radionuclides which due to their high radiotoxicity need to be accounted for in a reliable and traceable way. The hydrolysis of trivalent actinides and the effect of highly alkaline pH conditions on the solubility of trivalent actinides in calcium chloride rich brine solutions were investigated and a thermodynamic model derived. The solubility of Plutonium in saline brine systems was studied under reducing and non-reducing conditions and is described within a new thermodynamic model. The influence of dissolved carbonate on Americium and Plutonium solubility in MgCl<sub>2</sub> solutions was investigated and quantitative information on Am and Pu solubility limits in these systems derived. Thermodynamic constants and model parameter derived in this work are implemented in the Thermodynamic Reference Database THEREDA owned by BfS. According to the quality assurance approach in THEREDA, it was necessary to publish parts of this work in peer-reviewed scientific journals. The publications are focused on solubility experiments, spectroscopy of aquatic and solid species and thermodynamic data. (Neck et al., Pure Appl. Chem., Vol. 81, (2009), pp. 1555-1568., Altmaier et al., Radiochimica Acta, 97, (2009), pp. 187-192., Altmaier et al., Actinide Research Quarterly, No 2., (2011), pp. 29-32.).



Bundesamt für Strahlenschutz

# Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 6 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>KURZFASSUNG</b> .....	<b>4</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>5</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS</b> .....	<b>6</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>8</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>10</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>14</b>
<b>1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</b> .....	<b>15</b>
<b>2 HYDROLYSE TRIVALENTER ACTINIDEN IN NATRIUM-, MAGNESIUM- UND CALCIUMCHLORID-REICHEN LÖSUNGEN</b> .....	<b>19</b>
2.1 KURZFASSUNG .....	19
2.2 EXPERIMENTELLES.....	19
2.2.1 Chemikalien und Probenpräparation.....	19
2.3 LÖSLICHKEIT VON NEODYM-HYDROXID: VERGLEICH MIT LITERATURDATEN.....	20
2.4 LÖSLICHKEIT VON NEODYMHYDROXID UND CURIUM(III)-TRLFS ANALYSEN IN NATRIUMCHLORID LÖSUNGEN.....	23
2.5 LÖSLICHKEIT VON NEODYMHYDROXID UND CURIUM(III)-TRLFS ANALYSEN IN MAGNESIUMCHLORID- UND ALKALISCHEN CALCIUMCHLORID-LÖSUNGEN.....	27
2.6 THERMODYNAMISCHES MODELL FÜR DREIWERDIGE AKTINIDEN UND NEODYM(III) IN NATRIUM-, MAGNESIUM- UND CALCIUMCHLORIDLÖSUNGEN (25°C).....	36
2.7 FAZIT .....	40
<b>3 EINFLUSS REDUZIERENDER BEDINGUNGEN AUF DIE LÖSLICHKEIT VON PLUTONIUM</b> .....	<b>41</b>
3.1 KURZFASSUNG .....	41
3.2 EXPERIMENTELLES.....	41
3.2.1 Chemikalien .....	41
3.2.2 Festphasen- und Löslichkeitsmessungen .....	42
3.2.3 Redoxbedingungen.....	42
3.2.4 pH und $E_h$ Messungen .....	43
3.3 LÖSLICHKEIT VON PLUTONIUM(IV)OXID IN MAGNESIUMCHLORID-LÖSUNGEN IM KONTAKT MIT FE-PULVER.....	43
3.4 LÖSLICHKEIT VON PLUTONIUM(IV)OXID IN CALCIUMCHLORID-LÖSUNGEN BEI GEGENWART UND ABWESENHEIT VON FE PULVER .....	46
3.5 PITZER-MODELL ZUR BERECHNUNG DER PLUTONIUM LÖSLICHKEITEN IN CHLORIDLÖSUNGEN IM KONTAKT MIT METALLISCHEM EISENPULVER.....	50
3.6 FAZIT .....	53





Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 7 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

<b>4</b>	<b>EINFLUSS VON GELÖSTEM ANORGANISCHEN KOHLENSTOFF AUF DIE LÖSLICHKEIT DREIWER TIGER ACTINIDEN .....</b>	<b>54</b>
4.1	AUFABENSTELLUNG .....	54
4.2	LÖSLICHKEIT VON DREIWER TIGEN ACTINIDEN IN CARBONATFREIER UND MAGNESIUM-HYDROXOCARBONAT GESÄTTIGTER MAGNESIUMCHLORID LÖSUNG.....	54
4.2.1	Experimentelles und Probenpräparation im Carbonatsystem .....	55
4.2.2	Untersuchungen mit Nd und Am .....	58
4.2.3	Fazit .....	67
4.3	PLUTONIUMLÖSLICHKEIT IN CARBONATHALTIGEN MAGNESIUMCHLORID-SYSTEMEN UNTER REDUZIERENDEN BEDINGUNGEN .....	68
4.3.1	Experimentelles und Probenpräparation .....	69
4.3.2	Löslichkeitsexperimente und XANES mit Plutonium .....	73
4.3.3	Fazit .....	77
	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>79</b>

Gesamtseitenzahl: 82

Stichworte: Americium, Plutonium, Löslichkeit, Speziation, Quellterm, Thermodynamik



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 8 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

### ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

am	amorph, Bezeichnung zur Kennzeichnung von amorphen Festphasen
An	Actiniden
aq	aquatisch, Bezeichnung zur Kennzeichnung von aquatischen Spezies
$a_w$	Thermodynamische Wasseraktivität
cr	crystalline, Bezeichnung zur Kennzeichnung von kristallinen Festphasen
$C_{ik}^\phi$	Ion-Wechselwirkungsparameter im Rahmen des Pitzer Modells
d.A.	Diese Arbeit
$E_h$	Redoxpotential (V) gemessen gegen Wasserstoff-Standardelektrode
eV	Elektronenvolt
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure, spektroskopische Analyse der kantennahen Feinstruktur eines Röntgenspektrums
g	Erdbeschleunigung
Gew.-%	Gewichtsprozent
HMW	Thermodynamischer Pitzer Modell für die Beschreibung Ozeanischer Salze entsprechend [HAR/MOL1984]
I	Ionenstärke (molar oder molal)
ICP-MS	Induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards ( <b>JCPDS</b> ) der International Centre for Diffraction Data
kD	Kilo-Dalton, Maß für Porengröße von Ultrafiltrationsmembranen
$\log K^\circ$	Dekadischer Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten im Standardzustand
$\log \beta_{xy}^\circ$	Hydrolysekonstante für Spezies xy
$\log \gamma_{xy}$	Aktivitätskoeffizient einer Spezies xy
M	Molare Konzentration, Einheit: mol/l
m	Molale Konzentration, Einheit: mol/kg H <sub>2</sub> O
M(III)	Metallkationen in dreiwertiger Oxidationsstufe.
NEA-TDB	Thermochemical Database Project of the OECD Nuclear Energy Agency



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 9 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

nm	Nanometer ( $10^{-9}$ m)
$p(\text{H}_2(\text{g}))$	Wasserstoffpartialdruck
$p(\text{O}_2(\text{g}))$	Sauerstoffpartialdruck
pe	Scheinbare Elektronen-Aktivität
pH	Protonenaktivität in Lösung, $\text{pH} = -\log a\text{H}^+$
$\text{pH}_c$	Dekadischer Logarithmus der molaren $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration in Lösung
$\text{pH}_{\text{exp}}$	Experimentell gemessener operativer pH-Wert in salinaren Lösungen
$\text{pH}_m$	Dekadischer Logarithmus der molalen $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration in Lösung
$\text{pH}_{\text{max}}$	Maximaler pH-Wert, der in einem gegebenen System erreicht werden kann
rpm	Round per Minute, Umdrehungen pro Minute
s	solid, Bezeichnung zur Kennzeichnung von Festphasen
SEM-EDS	Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie
TRLFS	Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie, time resolved laser fluorescence spectrometry
UV-Vis	Elektronenabsorptionsspektroskopie[
XANES	X-ray absorption near-edge structure spectroscopy, Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
$\varepsilon_{ik}$	Ion-Wechselwirkungsparameter im Rahmen des SIT-Modells
$\Psi_{ijk}$	Ion-Wechselwirkungsparameter im Rahmen des Pitzer-Modells
$\beta^{(0)}_{ik}$	Ion-Wechselwirkungsparameter im Rahmen des Pitzer-Modells
$\beta^{(1)}_{ik}$	Ion-Wechselwirkungsparameter im Rahmen des Pitzer-Modells
$\lambda_{ik}$	Ion-Wechselwirkungsparameter im Rahmen des Pitzer-Modells
$\theta_{ij}$	Ion-Wechselwirkungsparameter im Rahmen des Pitzer-Modells
$\mu\text{m}$	Mikrometer ( $10^{-6}$ m)
[x]	Konzentration eines Stoffes in Lösung (molar bzw. molal)



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 10 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

- S. 21** **Abb. 1(a).** Löslichkeit von Am(III)-Hydroxid bei 25°C. Kristallines/gealtertes Am(OH)<sub>3</sub>(s) (durchgezogene Linie) und amorphes Am(OH)<sub>3</sub>(s) (gestrichelte Linie) bei I = 0.1 M. Es werden molare Konzentrationskalen verwendet.
- S. 22** **Abb. 1(b).** Gealtertes Am(OH)<sub>3</sub>(s) in 0–10 M KOH mit beigesetzter Ca(OH)<sub>2</sub>(s) Festphase. SIT-Rechnungen basieren auf Daten der NEA-TDB und Daten aus dieser Arbeit für Am(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. Molale Konzentrationskalen. Gestrichelte Linien sind Speziationen für Am(III)-trihydroxo- bzw. Am(III)-tetrahydroxo-Komplexe.
- S. 24** **Abb. 2.** Löslichkeit von Nd(OH)<sub>3</sub>(s) in 0.1 M NaCl (m NaCl = 0.10 mol kg<sup>-1</sup>); experimentelle Daten (molale Einheit) und Pitzer-Modell-Rechnungen (fette Linie: Gesamt-Nd-Konzentration, dünne Linien: Beitrag der verschiedenen Einzelspezies).
- S. 25** **Abb. 3.** Löslichkeit von Nd(OH)<sub>3</sub>(s) in 0.5 M NaCl (mNaCl = 0.51 mol kg<sup>-1</sup>); experimentelle Daten (molale Einheit) und Pitzer-Modell-Rechnungen (fette Linien: Gesamt-Nd-Konzentration, dünne Linien: Beitrag der verschiedenen Einzelspezies, grüne gestrichelte Linie: Obergrenze für den Nd(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Komplex).
- S. 26** **Abb. 4.** Löslichkeit von Nd(OH)<sub>3</sub>(s) in 2.5 M NaCl (mNaCl = 2.64 mol kg<sup>-1</sup>); experimentelle Daten (molale Einheit) und Pitzer-Modell-Rechnungen (fette Linien: Gesamt-Nd-Konzentration, dünne Linien: Beitrag der verschiedenen Einzelspezies, grüne gestrichelte Linie: Obergrenze für den Nd(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Komplex).
- S. 27** **Abb. 5.** Löslichkeit von Nd(OH)<sub>3</sub>(s) in 5.0 M NaCl (mNaCl = 5.61 mol kg<sup>-1</sup>); experimentelle Daten (molale Einheit) und Pitzer-Modell-Rechnungen (fette Linien: Gesamt-Nd-Konzentration, dünne Linien: Beitrag der verschiedenen Einzelspezies, grüne gestrichelte Linie: Obergrenze für den Nd(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Komplex). Die Cm(III)-Konzentrationen in Lösung wurden nach Ultrafiltration in 5.0 M NaCl–NaOH bestimmt und sind als rote Vierecke mit Kreuz dargestellt.
- S. 28** **Abb. 6.** Löslichkeit von Nd(OH)<sub>3</sub>(s) in 0.25 M MgCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> (mMgCl<sub>2</sub> = 0.25 mol·kg<sup>-1</sup>, mCaCl<sub>2</sub> = 0.25 mol·kg<sup>-1</sup>); experimentelle Daten (molale Skala) und Pitzer-Modellrechnungen (durchgezogene fette Linien: Gesamt Nd-Konzentrationen, dünne Linien: verschiedene Nd-Einzelspezies). Die nur in alkalischen CaCl<sub>2</sub>-Lösungen auftretenden ternären Ca-An(III)-OH-Spezies sind für Cm(III) hier rot hervorgehoben.
- S. 29** **Abb. 7.** Löslichkeit von Nd(OH)<sub>3</sub>(s) in 1.0 M MgCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> (mMgCl<sub>2</sub> = 1.02 mol·kg<sup>-1</sup>, mCaCl<sub>2</sub> = 1.02 mol·kg<sup>-1</sup>); experimentelle Daten (molale Skala) und Pitzer-Modellrechnungen (durchgezogene fette Linien: Gesamt Nd-Konzentrationen, dünne Linien: verschiedene Nd-Einzelspezies). Die nach Ultrafiltration der TRLFS-Proben ermittelten Cm(III)-Konzentrationen werden als rote Quadrate mit innenliegendem Kreuz dargestellt. Die nur in alkalischen CaCl<sub>2</sub>-Lösungen auftretenden ternären Ca-An(III)-OH-Spezies sind für Cm(III) hier rot hervorgehoben.
- S. 30** **Abb. 8.** Löslichkeit von Nd(OH)<sub>3</sub>(s) in 2.5 M MgCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> (mMgCl<sub>2</sub> = 2.67 mol·kg<sup>-1</sup>, mCaCl<sub>2</sub> = 2.68 mol·kg<sup>-1</sup>); experimentelle Daten (molale Skala) und Pitzer-Modellrechnungen (durchgezogene fette Linien: Gesamt Nd-Konzentrationen, dünne Linien: verschiedene Nd-Einzelspezies). Die nach Ultrafiltration der TRLFS-Proben ermittelten Cm(III)-Konzentrationen werden als rote Quadrate mit innenliegendem Kreuz dargestellt. Die nur in alkalischen CaCl<sub>2</sub>-Lösungen auftretenden ternären Ca-An(III)-OH-Spezies sind für Cm(III) hier rot hervorgehoben.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 11 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

- S. 31** **Abb. 9.** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  ( $m\text{MgCl}_2 = 3.86 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $m\text{CaCl}_2 = 3.91 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); experimentelle Daten (molale Skala) und Pitzer-Modellrechnungen (durchgezogene fette Linien: Gesamt Nd-Konzentrationen, dünne Linien: verschiedene Nd-Einzelspezies). Die nach Ultrafiltration der TRLFS-Proben ermittelten Cm(III)-Konzentrationen werden als rote Quadrate mit innenliegendem Kreuz dargestellt. Die nur in alkalischen  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen auftretenden ternären Ca-An(III)-OH-Spezies sind für Cm(III) hier rot hervorgehoben.
- S. 33** **Abb. 10(a).** TRLFS-Emissionsspektren von  $2\cdot 10^{-7} \text{ M}$  Cm(III) in alkalischen  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen,  $\text{pH}_c \approx 11.7$  in 0.1 - 3.5 M  $\text{CaCl}_2$  (Originalspektren).
- S. 34** **Abb. 10(b).** TRLFS-Emissionsspektren von  $2\cdot 10^{-7} \text{ M}$  Cm(III) in alkalischen  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen, 2.5 M  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{pH}_m$  von 10.8 bis 11.9 (flächennormierte Spektren).
- S. 44** **Abb. 11(a).** Löslichkeit von  $\text{PuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  in 0.25 M  $\text{MgCl}_2$  in Kontakt mit Eisenpulver: Experimentelle Daten bei  $\text{pH}_m = 8.9$  ( $22^\circ\text{C}$ , Ar-Atmosphäre) und Modellrechnungen. Die gepunkteten Linien bezeichnen Pu(III)- und Pu(IV)-Konzentrationen im Gleichgewicht mit  $\text{PuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  bei  $(\text{pe} + \text{pH}) = 2$ ; Durchgezogene Linie:  $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = [\text{Pu}(\text{IV})] + [\text{Pu}(\text{III})]$ .
- S. 45** **Abb. 11(b).** Löslichkeit von  $\text{PuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  in 3.5 M (3.86 m)  $\text{MgCl}_2$  in Kontakt mit Eisenpulver: Experimentelle Daten bei  $\text{pH}_m = 8.7$  ( $22^\circ\text{C}$ , Ar-Atmosphäre) und Modellrechnungen. Die gepunkteten Linien bezeichnen Pu(III)- und Pu(IV)-Konzentrationen im Gleichgewicht mit  $\text{PuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  bei  $(\text{pe} + \text{pH}) = 2$ ; Durchgezogene Linie:  $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = [\text{Pu}(\text{IV})] + [\text{Pu}(\text{III})]$ .
- S. 47** **Abb. 12(a).** Löslichkeit von Pu(IV)-Oxyhydroxid in alkalischer 4.0 M (4.56 m)  $\text{CaCl}_2$ -Lösung und in 3.5 M (3.86 m)  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei  $\text{pH}_m = 8.7$  ( $22^\circ\text{C}$ , Ar-Atmosphäre) ohne Zugabe von reduzierenden Chemikalien (durchgezogene Linie:  $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = [\text{Pu}(\text{IV})] + [\text{Pu}(\text{V})]$ ), Die gepunkteten Linien bezeichnen die Konzentrationen von Pu(III), Pu(IV) und Pu(V), mit  $[\text{Pu}(\text{III})] = [\text{Pu}^{3+}] + \sum [\text{Pu}(\text{OH})_{n3-n}] + \sum [\text{Ca}_x[\text{Pu}(\text{OH})_n]^{2x+3-n}]$  berechnet für  $(\text{pe} + \text{pH}) = 2$ ,  $[\text{Pu}(\text{IV})] = [\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})] + [\text{Ca}_4[\text{Pu}(\text{OH})_8]^{4+}]$  und  $[\text{Pu}(\text{V})] = [\text{PuO}_2^+] + \sum [\text{PuO}_2(\text{OH})_{n1-n}]$ . Gleichgewichtskonstanten und Ion-Wechselwirkungsparameter für die Berechnungen aus Tab. 4 und 5.
- S. 48** **Abb. 12(b).** Löslichkeit von Pu(IV)-Oxyhydroxid in alkalischer 3.5 M (3.91 m)  $\text{CaCl}_2$ -Lösung und in 3.5 M (3.86 m)  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei  $\text{pH}_m = 8.7$  ( $22^\circ\text{C}$ , Ar-Atmosphäre) bei Anwesenheit von Eisenpulver (durchgezogene Linie:  $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = [\text{Pu}(\text{IV})] + [\text{Pu}(\text{III})]$ ). Die gepunkteten Linien bezeichnen die Konzentrationen von Pu(III), Pu(IV) und Pu(V), mit  $[\text{Pu}(\text{III})] = [\text{Pu}^{3+}] + \sum [\text{Pu}(\text{OH})_{n3-n}] + \sum [\text{Ca}_x[\text{Pu}(\text{OH})_n]^{2x+3-n}]$  berechnet für  $(\text{pe} + \text{pH}) = 2$ ,  $[\text{Pu}(\text{IV})] = [\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})] + [\text{Ca}_4[\text{Pu}(\text{OH})_8]^{4+}]$  und  $[\text{Pu}(\text{V})] = [\text{PuO}_2^+] + \sum [\text{PuO}_2(\text{OH})_{n1-n}]$ . Gleichgewichtskonstanten und Ion-Wechselwirkungsparameter für die Berechnungen aus Tab. 4 und 5.
- S. 56** **Abb. 13.** Analyse der Magnesium-Festphase in Löslichkeitsexperimenten mit Neodym in 0.25 (schwarze Linie), 1.0 (grüne Linie) und 2.5 M (blaue Linie)  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die XRD-Reflexe liefern Hinweise auf das Vorliegen von Dypingit (rote Linien, JCPDS Referenz, file 23-1218).
- S. 57** **Abb. 14.** Analyse der Magnesium-Festphase in Löslichkeitsexperimenten mit Neodym in 2.5 M (blaue Linie) und 3.5 M (rote Linie)  $\text{MgCl}_2$ -Lösung im Vergleich mit einem Referenzspektrum für Chlorartinit (grüne Linie, JCPDS file 07-0278). Während die Phase in 2.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung dem in Abb.13 gezeigten Dypingit zuzuordnen ist, entsprechen die Reflexe des Mg-Bodenkörpers in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$  auch nach etwa einem Jahr eindeutig Chlorartinit.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 12 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

- S. 59** **Abb. 15.** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 0.25 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die schwarzen Quadrate und die grauen Kreise stellen Referenzmessungen im carbonatfreien  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -System der gleichen Ionenstärke dar (aus Kapitel 2, [NEC/ALT2009]). Blaue Symbole kennzeichnen neue Löslichkeitsmessungen im carbonatfreien System; Rote Symbole sind Löslichkeitsdaten für Nd(III) in carbonathaltiger Lösung.
- S. 60** **Abb. 16.** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 1.0 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die schwarzen Quadrate und die grauen Kreise stellen Referenzmessungen im carbonatfreien  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -System der gleichen Ionenstärke dar (aus Kapitel 2, [NEC/ALT2009]). Blaue Symbole kennzeichnen neue Löslichkeitsmessungen im carbonatfreien System; Rote Symbole sind Löslichkeitsdaten für Nd(III) im carbonathaltigen System.
- S. 61** **Abb. 17.** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 2.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die schwarzen Quadrate und die grauen Kreise stellen Referenzmessungen im carbonatfreien  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -System der gleichen Ionenstärke dar (aus Kapitel 2, [NEC/ALT2009]). Blaue Symbole kennzeichnen neue Löslichkeitsmessungen im carbonatfreien System; Rote Symbole sind Löslichkeitsdaten für Nd(III) im carbonathaltigen System.
- S. 62** **Abb. 18.** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die schwarzen Quadrate und die grauen Kreise stellen Referenzmessungen im carbonatfreien  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -System der gleichen Ionenstärke dar (aus Kapitel 2, [NEC/ALT2009]). Blaue Symbole kennzeichnen neue Löslichkeitsmessungen im carbonatfreien System; Rote Symbole sind Löslichkeitsdaten für Nd(III) im carbonathaltigen System.
- S. 63** **Abb. 19.** Löslichkeit von Am(III) in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die schwarzen Quadrate und die grauen Kreise stellen Referenzmessungen mit Neodym im carbonatfreien  $\text{MgCl}_2$ - bzw.  $\text{CaCl}_2$ -System der gleichen Ionenstärke dar (aus Kapitel 2, [NEC/ALT2009]). Blaue Punkte sind Am(III)-Löslichkeitsdaten im carbonatfreien System; Rote Symbole stellen Am(III)-Löslichkeitsdaten im carbonathaltigen System dar. Details zu den untersuchten Proben und Messungen sind im Text beschrieben.
- S. 65** **Abb. 20.** Präparation der beiden Proben in 3.5. M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung zur Analyse der Cm(III)-Speziation mittels TRLFS. Das Konzentrationsniveau des Cm in den Proben liegt bei  $2 \cdot 10^{-7}$  M, die  $\text{pH}_c$ -Werte in carbonatfreien und carbonathaltigen Proben sind nahezu identisch. Dunkelblaue Symbole: Nd-Löslichkeitsdaten in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung, Rote Symbole: Nd-Löslichkeitsdaten in carbonathaltiger  $\text{MgCl}_2$ -Lösung, Hellblaue Symbole:  $\text{pH}_c$ -Wert und Cm-Konzentration in den beiden Proben für TRLFS.
- S. 66** **Abb. 21.** TRLFS Analyse der Proben in 3.5. M  $\text{MgCl}_2$  zur Analyse der Cm(III)-Speziation. Schwarze Linie – Cm(III)-Aquoion, Blaue Linie – carbonatfreie  $\text{MgCl}_2$ -Lösung, Rote Linie – carbonathaltige  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Es ist ein klar unterschiedliches Verhalten bzw. eine eindeutig unterschiedliche Speziation in carbonatfreier (Peaklage vergleichbar erstem Cm-Hydrolysekomplex) und carbonathaltiger (Spektrum ähnlich Cm-dicarbonato-Komplex) Lösung erkennbar.
- S. 69** **Abb. 22.** Schematische Darstellung von chemischen Gleichgewichten und Redoxprozessen im aquatischen Plutonium-System [ALT/GEC2011]. Unter stark reduzierenden Bedingungen können sowohl dreiwertige als auch vierwertige Plutoniumspezies in Lösung auftreten. Während Pu(IV)-Oxyhydroxidfestphasen ein sehr großes Stabilitätsfeld besitzen, ist die Existenz dreiwertiger Plutoniumfestphasen in derzeit nicht hinreichend geklärt, sodass es hier zu Unsicherheiten bei Quelltermableitungen kommen kann.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 13 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

- S. 71** **Abb. 23.** Ansetzen der Löslichkeitsexperimente aus der Übersättigung durch Zugabe einer geringen Menge hochkonzentrierter Pu(III)-Lösung zu vorequilibrierten MgCl<sub>2</sub>-Systemen. Es erfolgt die initiale Ausfällung von zumeist metastabilen Pu(III)-Phasen, die sich anschließend nach Festphasentransformationen in Pu(IV)-Bodenkörper umwandeln können.
- S. 72** **Abb. 24.** Ansetzen der Löslichkeitsexperimente aus der Untersättigung durch Zugabe von festem PuO<sub>2</sub>(am) Bodenkörpers zu vorequilibrierten MgCl<sub>2</sub>-Lösungen. Die wässrige Pu-Speziation wird entweder durch drei- oder vierwertige Plutoniumspezies dominiert.
- S. 74** **Abb. 25.** Löslichkeit von Plutonium aus der Übersättigung und Untersättigung in 3.5 M MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei Anwesenheit und Abwesenheit von Carbonat. Blaue und graue Symbole entsprechen Experimenten mit PuO<sub>2+x</sub>(s) aus der Untersättigung, gelbe und rote Symbole entsprechen Experimenten mit Pu(III) aus der Übersättigung. Genaue Definition der verschiedenen Probensysteme in Tab. 6.
- S. 75** **Abb. 26.** XANES der Probe C2-3.5 (xd) PuIII + Carb aus der Übersättigung in carbonathaltiger 3.5 M MgCl<sub>2</sub>-Lösung (in Rot). XANES-Referenzspektren verschiedener aquatischer Plutoniumoxidationsstufen sind eingetragen (Schwarz: Pu(III), Blau: Pu(IV), Grün: Pu(VI)). Es ist für die Probe C2-3.5 (xd) PuIII + Carb eine eindeutige Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum für Pu(III) zu sehen.
- S. 76** **Abb. 27.** XANES der Probe C3-3.5 (xd) PuO<sub>2+x</sub> mit Pu(IV)-Festphase aus der Untersättigung im 3.5 M MgCl<sub>2</sub>-System ohne Carbonat (in Rot). XANES-Referenzspektren verschiedener aquatischer Plutoniumoxidationsstufen sind eingetragen (Schwarz: Pu(III), Blau: Pu(IV), Grün: Pu(VI)). Es ist eine eindeutige Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum für Pu(IV) zu sehen.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 14 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

## TABELLENVERZEICHNIS

- S. 37** **Tab. 1.** Gleichgewichtskonstanten ( $I = 0$ ;  $25^\circ\text{C}$ ) für Hydroxidfestphasen und aquatischen Komplexe von Am(III)/Cm(III) und Nd(III).
- S. 38** **Tab. 2.** Ion-Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für M(III)-Spezies ( $M = \text{Am, Cm, Pu}$  und Nd) in chloridhaltigen Medien bei  $25^\circ\text{C}$ ;  $\beta_{ik}^{(0)}$ ,  $\beta_{ik}^{(1)}$ ,  $\lambda_{ik}$  und  $\theta_{ij}$  in  $[\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}]$ ,  $C_{ik}^\phi$  und  $\Psi_{ijk}$  in  $[\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}]$ .
- S. 39** **Tab. 3.** Ion-Wechselwirkungskoeffizienten (SIT)  $\varepsilon_{ik}$   $[\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}]$  für M(III)-Spezies ( $M = \text{Am, Cm, Pu}$  und Nd) in chloridhaltigen Lösungen bei  $25^\circ\text{C}$ .
- S. 51** **Tab. 4.** Gleichgewichtskonstanten  $\log K^\circ$  für Pu(III) und Pu(IV) bei  $I = 0$  und  $25^\circ\text{C}$ .
- S. 52** **Tab. 5.** Ion-Wechselwirkungsparameter (Pitzer) für An(III)- und An(IV)-Spezies in chloridhaltigen Lösungen bei  $25^\circ\text{C}$  (in Kombination mit dem HMW-Datensatz für das System der Ozeanischen Salze [HAR/MOL1984]).
- S. 72** **Tab. 6:** Proben im Rahmen des Untersuchungsprogramms zur Plutoniumlöslichkeit in carbonathaltigen in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen unter reduzierenden Bedingungen.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 15 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

### 1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Um Löslichkeit und Speziation von Actiniden in für die Einschätzung der Sicherheit der Schachanlage Asse II potentiell relevanten Salzlösungen im Rahmen von Quelltermableitungen oder Ausbreitungsanalysen belastbar einschätzen zu können, sind genaue Kenntnisse der aquatischen Chemie dieser Elemente notwendig. Das Verhalten drei- und vierwertiger Actiniden, Oxidationsstufen in denen hinsichtlich ihrer Halbwertszeit und ihres Inventars in Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II für Sicherheitsbetrachtungen relevante Actiniden wie Americium oder Plutonium unter stark reduzierenden Bedingungen vorliegen, ist insbesondere in Salzlösungen nicht abschließend geklärt und bedarf experimenteller Detailanalysen. Um zu einem belastbaren Verständnis der Actinidenchemie in wässrigen Salzlösungen zu kommen ist es notwendig, nachfolgend diskutierte Faktoren genauer zu betrachten. Für eine abgesicherte Beschreibung ist es notwendig, auf Basis genauer chemischer Analysen zuerst ein realitätsnahes chemisches Modell zu entwickeln und dann, in einem weiteren zweiten Schritt, zu einer systematischen Ableitung entsprechender thermodynamischer Daten und Modellparameter zu kommen. In diesem Kontext ist es somit erforderlich, die Identität und chemischen Charakteristika löslichkeitsbestimmender Actiniden-Festphasen zu analysieren, die Tendenz von Actiniden zu Komplexbildungsreaktionen mit relevanten Liganden in Lösung einzuschätzen und spezifische Ion-Wechselwirkungsprozesse der gelösten Actinidenspezies mit den Hauptkomponenten der salzreichen Lösungen, die ggf. zu einer starken Stabilisierung oder Destabilisierung aquatischer Spezies führen und die Gesamtlöslichkeit stark beeinflussen können, zu beschreiben. Grundlagen der Actinidenchemie und eine Übersicht zu aktuellen Entwicklungen in der Actinidenchemie sind zusammengefasst in [ALT/VER2012], [ALT/GAO2013].

Es wird allgemein angestrebt, auch in salinaren wässrigen Systemen die Actinidenrückhaltung an zementierten Abfällen zu berücksichtigen und näher zu quantifizieren. Der Kenntnisstand zum Verhalten von dreiwertigen Actiniden, insbesondere für Am(III), in stark alkalischen  $\text{CaCl}_2$ -reichen Lösungen ist jedoch nicht ausreichend, um eine Rückhaltung dreiwertiger Actiniden in einem  $\text{CaCl}_2$ -dominierten System abschätzen zu können. Viele Löslichkeitsuntersuchungen beschränken sich auf  $\text{NaCl}$ - und  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen, wobei letztere aufgrund des Gleichgewichts mit Brucit bzw. Mg-Oxychloriden auf  $\text{pH}_c < 9$  beschränkt sind. In einer Einlagerungskammer mit relativ hohem Verhältnis von Zementmasse zu Lösungsvolumen bzw. in unmittelbarer Nähe zu den korrodierenden zementhaltigen Abfallfässern sind jedoch  $\text{CaCl}_2$ -reiche Lösungen ( $m_{\text{Ca}} > 2 \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ ) zu erwarten. In diesen Lösungen sind  $\text{pH}_c$ -Werte bis 12 (Sättigung mit  $\text{Ca(OH)}_2$  oder Ca-Oxychlorid) möglich.

Neben dem Einfluss des Redoxmilieus und der dominanten Lösungsinhaltsstoffe (z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ) wird die Speziation und Löslichkeit von Plutonium und Americium durch die Konzentration an gelöstem anorganischem Kohlenstoff (Carbonat) potentiell signifikant beeinflusst. Dieses ist aus Experimenten bei niedriger Ionenstärke und im  $\text{NaCl}$  System bekannt. Auch für spezifische Bedingungen in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II muss mit dem Vorhandensein signifikanter Carbonatmengen gerechnet werden. Für eine geschlossene Einlagerungskammer wird thermodynamisch vorhergesagt, dass die Konzentration von gelöstem anorganischem Kohlenstoff (in Abwesenheit von Wasserstoffgas) im thermodynamischen Gleichgewicht durch die Bildung der Festphasen Calcit ( $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ), Dolomit ( $\text{CaMg(CO}_3)_2(\text{s})$ ) oder Magnesit ( $\text{MgCO}_3(\text{s})$ ) auf  $\text{CO}_3^{2-} < 10^{-5} \text{ mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$  begrenzt wird. In bisherigen experimentellen Untersuchungen konnte eine schnelle Umsetzung von gelöstem anorganischem Kohlenstoff zu Calcit beobachtet werden. Die Bildung von Magnesit wurde in standortspezifischen Experimenten bisher nur bei erhöhtem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck nachgewiesen. Die Bildung von Mg-Hydroxocarbonaten, die eine vergleichsweise hohe Carbonatkonzentration in Lösung bedingen, konnte experimentell in



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	Seite: 16 von 82
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

Systemen bei Abwesenheit eines erhöhten  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks nachgewiesen werden. Aufgrund der resultierenden höheren  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentrationen in Gegenwart von Mg-Hydroxocarbonat-Festphasen können für dreiwertige Actiniden, An(III), prinzipiell die beiden folgenden Effekte auftreten: (i) Löslichkeitserhöhung aufgrund der Bildung von Actinid-Carbonatkomplexen, und (ii) Löslichkeitserniedrigung aufgrund der Bildung von An(III)-Hydroxocarbonat-Festphasen. Beide Prozesse sind potentiell gekoppelt, sodass sich in Ermangelung experimenteller Daten im  $\text{MgCl}_2$ -System nur vergleichsweise unsichere Einschätzungen der An(III)-Löslichkeit und -Quellterme durchführen lassen.

Der Einfluss reduzierender Bedingungen ist für das Verhalten von Am(III) irrelevant, da Americium unter redox-neutralen bis stark reduzierenden Bedingungen eindeutig im dreiwertigen Oxidationszustand vorliegt. Für Plutonium stellt sich die Situation deutlich komplexer dar, da hier entweder drei- oder vierwertiges Plutonium (in Abhängigkeit von pH, Redox- und Ionenstärke) vorliegen kann. Während das chemische Verhalten von Plutonium in der wässrigen Phase anhand chemischer Analoga (z.B. Cm(III)/Nd(III), Th(IV), Np(V)) hinreichend genau eingeschätzt werden kann, ist es angesichts der Spezifika und Redoxchemie löslichkeitsbestimmender Plutonium-Festphasen unabdingbar, zu einer genaueren Einschätzung von Redoxprozessen und Festphasencharakteristika von Plutonium unter stark reduzierenden Bedingungen im Salinar zu kommen.

Da die Pu- und Am-Konzentrationen für Quelltermableitungen und Ausbreitungsrechnungen von herausgehobener Bedeutung sind, werden im Rahmen dieses Auftrags neue experimentelle und thermodynamische Studien durchgeführt, um die Effekte von erhöhtem pH auf die Speziation von dreiwertigen Actiniden in  $\text{CaCl}_2$ -reichen Lösungen, von reduzierenden Bedingungen auf die Löslichkeit von Pu in salinaren Lösungen und von gelöstem anorganischen Kohlenstoff (Carbonateffekt) auf die Löslichkeit von dreiwertigem Americium (Analogon Neodym) und Plutonium zu untersuchen. Die durchgeführten experimentellen Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium gliedern sich somit in die drei folgenden Themenschwerpunkte, die im Rahmen dieses Berichts gesondert dargestellt und diskutiert werden.

- **Hydrolyse trivalenter Actiniden und Effekt von erhöhtem pH in Calciumchloridreichen Lösungen**

Zur Absicherung der Maximalkonzentrationen von dreiwertigen Actiniden in salinaren NaCl-,  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen werden Löslichkeitsexperimente mit dem chemisch analogen  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  durchgeführt. Die Analyse von NaCl- und  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen ist notwendig, um ein umfassendes und stark systematisch abgesichertes Modell zu An(III)-Hydrolyseprozessen ableiten zu können. Die durchgeführten Arbeiten basieren konzeptionell auf dem Analogiekonzept der Actinidenchemie [GRE/PUI1997], innerhalb dessen es erwiesen ist, dass das chemische Verhalten (und bestimmte thermodynamische Parameter) von Actiniden in einer gegebenen Oxidationsstufe und chemischen Form anhand von Untersuchungen in chemisch analogen Systemen belastbar abgeleitet werden können. Neodym ist ein etabliertes Analogon für dreiwertige Actiniden und ist insbesondere aufgrund des nicht-radioaktiven Verhaltens in Löslichkeitsexperimenten deutlich einfacher zu handhaben, wodurch die Möglichkeit der Durchführung ausgedehnter Versuchsserien vereinfacht wird. Curium(III) ist ebenfalls ein etabliertes Analogon für dreiwertige Actiniden, wobei es sich insbesondere aufgrund exzellenter spektroskopischer Eigenschaften als Sonde in laserspektroskopischen Analysen im Spurenkonzentrationsbereich verwenden lässt und detaillierte Hinweise auf die chemische Speziation in Lösung liefert.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 17 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

In den Löslichkeitsexperimenten mit Neodym werden pH und Chloridkonzentration (d.h. Konzentration an NaCl, MgCl<sub>2</sub> oder CaCl<sub>2</sub>) systematisch variiert, um Anhand von Steigungsanalysen der Löslichkeitskurven (log [Metall] vs. log [H<sup>+</sup>-Konzentration]) die Speziation von gelöstem Nd(III) näher einschätzen zu können und spezifische Effekte insbesondere in Abhängigkeit der Calciumkonzentration gezielt analysieren zu können. Die von KIT-INE in den CaCl<sub>2</sub>-Systemen zusätzlich durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen mit zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) ergänzen die Analysen der Speziation dreiwertiger Actiniden in Salzsäure. Auf Basis neuer experimenteller Daten wird ein umfassendes thermodynamisches Modell und insbesondere eine zuverlässige Ionenstärke-Abhängigkeit für An(III)-Hydrolysespezies in NaCl-, MgCl<sub>2</sub>- und CaCl<sub>2</sub>-Lösungen abgeleitet. Hierdurch sind deutlich verbesserte Quelltermabschätzungen für Americium(III), und ebenfalls deutlich verbesserte Einschätzungen des chemischen Verhaltens von Pu(III)-Hydrolysespezies möglich.

- **Einfluss reduzierender Bedingungen auf die Löslichkeit von Plutonium**

In dem oben dargestellten Arbeitspaket wird das Verhalten dreiwertiger Actiniden in salinaren Lösungen analysiert. Aufgrund der ausgeprägten Redoxchemie von Plutonium ist es auf dieser Basis alleine jedoch nicht möglich, zuverlässige Aussagen zum Pu-Quellterm abzuleiten. In neuen Experimenten wird deshalb die Löslichkeit von Pu in salinaren Lösungen bei Anwesenheit von korrodierendem Fe-Pulver analysiert. Da Plutonium in wässriger Lösung in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen kann, muss eine Einschätzung erfolgen, in welchem Ausmaß die Plutoniumspeziation als Funktion der Redoxbedingungen beschrieben werden muss. Auf Basis von Experimenten aus der Untersättigung mit bekannten Pu(IV)-Festphasen und thermodynamischen Daten aus der Literatur und des oben genannten Arbeitspakets zur An(III)-Hydrolyse, kann ein neues thermodynamisches Modell zur geochemischen Modellierung der Löslichkeitsdaten entwickelt werden.

- **Einfluss von gelöstem anorganischen Kohlenstoff auf die Löslichkeit dreiwertiger Actiniden (Carbonateffekt)**

Für Am(III) und ebenso für die Analoga Nd(III) und Eu(III) sind die Löslichkeitsprodukte der Hydroxocarbonat-Festphasen An(OH)CO<sub>3</sub>(s) bekannt. Eine analoge carbonathaltige An(III)-Festphase ist prinzipiell auch für Pu(III) zu erwarten. Dies wurde vielfach angenommen und in Quelltermableitungen belastet, ist jedoch insbesondere in keiner experimentellen Studie unter salinaren Bedingungen experimentell bestätigt. Modellrechnungen unter Annahme eines ähnlichen Löslichkeitsproduktes für Pu(OH)CO<sub>3</sub>(s) können daher nicht problemlos als belastbare Vorhersagen betrachtet werden, insbesondere nicht für konzentrierte MgCl<sub>2</sub>-Lösungen in denen das chemische Verhalten des Plutonium potentiell durch starke Ion-Wechselwirkungsprozesse zusätzlich stark beeinflusst wird. Zur Absicherung von Americium- und Plutonium-Maximalkonzentrationen in Anwesenheit von Mg-Hydroxocarbonat-Festphasen (d.h. bei Kontrolle der Carbonatkonzentration in Lösung durch diese Phasen) werden Löslichkeitsexperimente mit den beiden Radioelementen Pu und Am sowie dem Analogon Neodym durchgeführt. Die Arbeiten teilen sich auf, in (i) Arbeiten zum Einfluss eines Carbonateffekts auf die Löslichkeit von (unter den gegebenen Bedingungen) redox-stabilen Nd(III) und Am(III), und (ii) eine Studie zur verbesserten Einschätzung des Einflusses von Carbonat auf die Löslichkeit und Redoxchemie von Plutonium in salinaren MgCl<sub>2</sub>-Lösungen.



Bundesaamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 18 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

Pitzer-Parameter für An(III)-Carbonatkomplexe in  $MgCl_2$ -Lösungen sind nicht bekannt und können bestenfalls für Komplexe bis zu einer Ladung von -2 sinnvoll abgeschätzt werden, nicht jedoch für höhere Komplexe wie  $An(CO_3)_3^{3-}$  oder  $An(CO_3)_4^{5-}$ . In Ermangelung von belastbaren Kenntnissen zur An(III)-Speziation in carbonathaltigen salinaren  $MgCl_2$ -Lösungen, ist eine Abschätzung von thermodynamischen Daten allein auf Basis von Analogiebetrachtungen ohnehin ausgesprochen kritisch. Da die Carbonatkonzentration in  $MgCl_2$ -Lösung aufgrund der Ausfällung von Mg-Hydroxocarbonat-Festphasen nicht über einen hinreichenden großen Bereich experimentell variiert werden kann, sind weder die Speziation (d.h. die Bildung von Carbonatkomplexen) und schon gar nicht deren Ionenstärke-Abhängigkeit experimentell eindeutig bestimmbar. Daher soll in dieser Arbeit der Carbonateffekt auf die Löslichkeit von Americium und Plutonium empirisch, d.h. durch Vergleich mit der Löslichkeit im analogen carbonatfreien System bei identischer Ionenstärke und  $pH_c$ , bestimmt werden.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 19 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

## 2 HYDROLYSE TRIVALENTER ACTINIDEN IN NATRIUM-, MAGNESIUM- UND CALCIUMCHLORID-REICHEN LÖSUNGEN

### 2.1 KURZFASSUNG

Es wurden im Rahmen der Arbeiten umfangreiche experimentelle Löslichkeitsstudien unter starker und systematischer Variation der NaCl-, MgCl<sub>2</sub>- und CaCl<sub>2</sub>-Konzentration sowie des pH<sub>c</sub>-Wertes durchgeführt. Hierdurch sind erstmalig für einen weiten pH- und Ionenstärkenbereich Bereich belastbare Daten zur Löslichkeitsbegrenzung dreiwertiger Actiniden in verschiedenen salinaren Systemen verfügbar. Um zu einem umfassenden thermodynamischen Modell für das System M(III)-H<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>-Mg<sup>2+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup>-OH<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O (M = Am, Pu) bei 25°C zu gelangen, welches über den gesamten Ionenstärken- und pH<sub>c</sub>-Bereich gültig ist, wurde die Löslichkeit von Nd(III)-Hydroxid unter Ausschluss von CO<sub>2</sub>(g) in 0.1, 0.5, 2.5 und 5.0 M NaCl (bis zu einer maximalen OH<sup>-</sup> Konzentrationen von 0.1–4.0 M) und in 0.25, 1.0, 2.5 und 3.5 M MgCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> bestimmt (bis zum maximal möglichen pH<sub>c</sub>, jeweils limitiert auf Werte um 9 in MgCl<sub>2</sub> und 12 in CaCl<sub>2</sub> durch die Löslichkeit von Magnesium- bzw. Calciumhydroxid bzw. Calciumhydroxychlorid). Die Informationen, die aus den TRLFS Studien mit Cm(III) zur wässrigen Speziation von dreiwertigen Actiniden in Salzlösungen gewonnen wurden, werden im Rahmen dieser Arbeiten ebenfalls berücksichtigt. Die weithin akzeptierten thermodynamischen Daten von Harvie et al. [HAR/MOE1984] wurden zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für Matrixkomponenten entsprechend dem Ion-Wechselwirkungsmodell von Pitzer [PIT1991] benutzt. Die im Rahmen der NEA-TDB verwendete Specific Interaction Theory (SIT) [CIA1980] wurde in verschiedenen Fällen ebenfalls verwendet. Alle Berechnungen und Gleichgewichtskonstanten basieren auf der molalen Konzentrationsskala. Das entwickelte thermodynamische Modell wurde von INE in die thermodynamische Referenzdatenbasis THEREDA [THEREDA2016] implementiert. Teile dieser Arbeiten wurden entsprechend den Qualitätssicherungskriterien von THEREDA in peer-reviewed Veröffentlichungen des KIT-INE publiziert [NEC/ALT2009], [RAB/ALT2008].

### 2.2 EXPERIMENTELLES

#### 2.2.1 Chemikalien und Probenpräparation

Der Nd(III)-Hydroxidbodenkörper, welcher in der vorliegenden Studie genutzt wurde, wurde unter CO<sub>2</sub>(g) freier Ar-Atmosphäre durch Hydratisieren von kristallinem Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) (Merck) in reinem Wasser hergestellt (Actinid- und Lanthanidoxide M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) sind in wässriger Lösung nicht stabil und wandeln sich in entsprechende kristalline Hydroxide um [SIL/BID1995], [DIA/TAG 1998], [DIA/RAG1998]). Der Bodenkörper für die Untersuchungen wurde für etwa drei Monate in Wasser gelagert innerhalb der eine vollständige Festphasenumwandlung in Nd(III)-Hydroxid aus dem initial eingesetzten Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cr) stattfand. Die umgewandelte Festphase zeigte deutlich die bekannten XRD-Reflexe von Nd(OH)<sub>3</sub>(cr) (JCPDS-File 70-0214). Die experimentellen und analytischen Methoden ebenso wie die Chemikalien, die verwendet wurden um die Matrixlösungen herzustellen, sind die Gleichen wie in früheren Studien des KIT-INE und wurden in [NEC/ALT2008] und [RAB/ALT2008] eingehend beschrieben. Eine eingehende Definition der verwendeten pH-Skalen ist ebenfalls dort vorhanden oder in [ALT/MET2003].



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 20 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

Die Proben für die Löslichkeitsstudien wurden in Ar-Handschuhboxen bei  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  hergestellt, gehandhabt und aufbewahrt. Die thermodynamische Standardtemperatur ist allgemein  $25^\circ\text{C}$  und hierauf werden die Modelle bezogen. In der Radiochemie ist es aus Gründen einer einfacheren Versuchsführung üblich, bei Raumtemperatur zu arbeiten (d.h. in diesem Fall bei  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ) und diese Bedingungen bei der Auswertung mit Daten für  $25^\circ\text{C}$  gleichzusetzen. Aufgrund von generell vorhandenen Ungenauigkeiten in den experimentellen Daten sind die durch diese Praxis bedingten sehr kleinen Ungenauigkeiten in der thermodynamischen Beschreibung irrelevant. Nach 6–150 Tagen Gleichgewichtseinstellung und Phasentrennung mittels 10 kD-Ultrafiltration (Porengröße ca. 1.5 nm) oder Ultrazentrifugation bei 90000 rpm (ca.  $5 \cdot 10^5$  g) wurden die Proben auf ihre  $\text{H}^+$ - und Nd-Konzentrationen hin untersucht. Die Nd-Konzentration wurde mittels induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS) (ELAN 6100, PerkinElmer) gemessen; Nachweisgrenze:  $10^{-10}$ – $10^{-9}$  M, abhängig von der Hintergrundelektrolytkonzentration. Die  $\text{H}^+$ -Konzentrationen in den NaCl-,  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen (molar:  $\text{pH}_c = -\log c\text{H}^+$ ; molal:  $\text{pH}_m = -\log m\text{H}^+$ ) wurden mittels Kombinations-pH-Elektroden (ROSS, Orion) gemessen, die, wie detailliert in [ALT/MET2003], [NEC/ALT2008], [RAB/ALT2008] beschrieben, kalibriert wurden. Die  $\text{H}^+$ -Konzentration in NaCl–NaOH-Lösungen wurde durch die gegebene  $\text{OH}^-$ -Konzentration (für  $[\text{OH}^-] > 0.01$  M) und dem konditionellem Ionenprodukt des Wassers berechnet.

XRD und Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (SEM-EDS) im Anschluss an die Löslichkeitsexperimente ergaben keine Anzeichen für eine Festphasentransformation des initial eingesetzten  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in einen chloridhaltigen Bodenkörper. Der löslichkeitsbestimmende Bodenkörper bleibt in allen Experimenten von Lösungen mit niedriger Ionenstärke bis 5.0 M NaCl-, 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ - und 3.5 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen über den Experimentzeitraum hinweg stabil. Dieses Verhalten wird durch die konstanten Löslichkeitskonzentrationen bei kurzen und langen Gleichgewichtseinstellungszeiten und den übereinstimmenden  $\log K_{s,0} = 17.2 \pm 0.4$  Werten bestätigt (berechnet für  $I = 0$  aus den  $\text{H}^+$ - und  $\text{Nd}^{3+}$ -Konzentrationen zusammen mit den gut bekannten Wechselwirkungskoeffizienten dieser Ionen [HAR/MOE1984], [PIT1991], [KOE/FAN1997]). Im Fall einer zusätzlichen Löslichkeitsstudie in 4.5 M  $\text{MgCl}_2$ , bei der anhand SEM-EDS und signifikant verminderter XRD-Reflexe des  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{cr})$  eine Umwandlung in einen amorphen  $\text{Nd}(\text{OH})_{3-x}\text{Cl}_x(\text{s})$ -Bodenkörper mit verringerter Löslichkeit zeigte, war dies nicht der Fall. Diese Ergebnisse werden hier nicht weiter diskutiert, weiterführende Untersuchungen zu dieser Thematik sind jedoch Teil einer aktuellen Doktorarbeit am KIT-INE [HER2015].

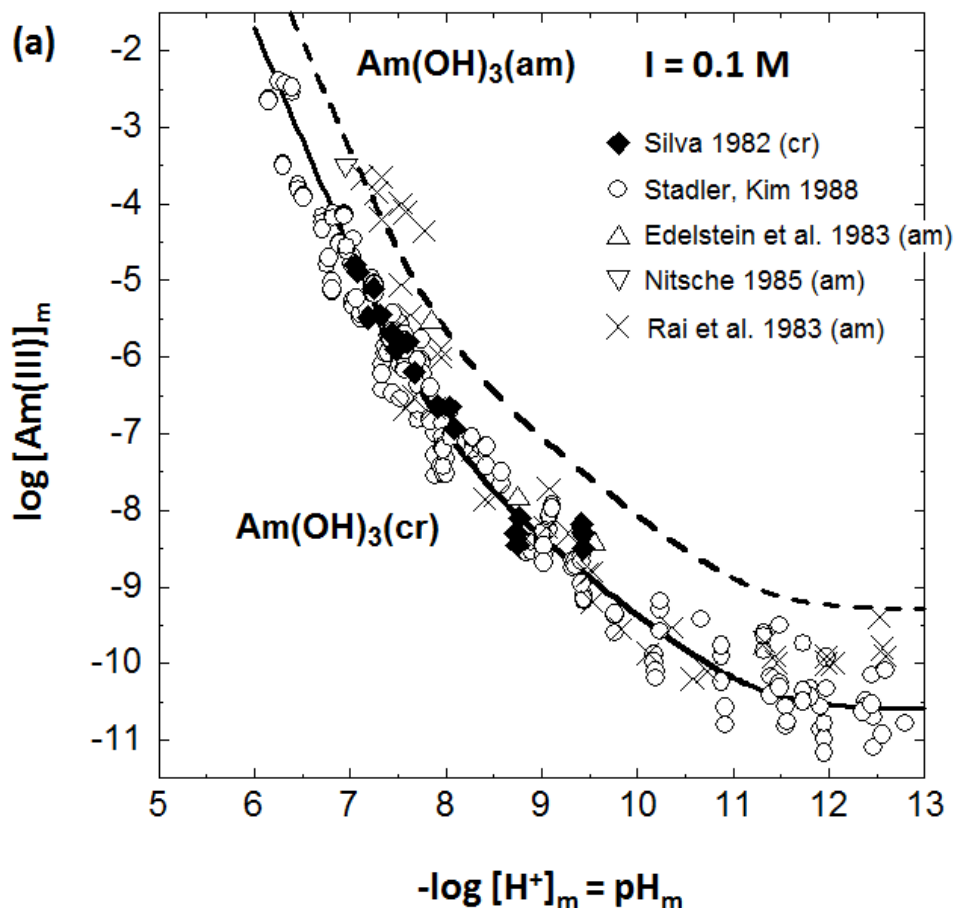
### 2.3 LÖSLICHKEIT VON NEODYM-HYDROXID: VERGLEICH MIT LITERATURDATEN

In einer Literaturstudie zur Löslichkeit und Hydrolyse von Lanthaniden, empfehlen Baes und Mesmer [BAE/MES1976] als Löslichkeitskonstante für  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$   $\log^* K_{s,0}^{\circ} = 18.6$  und für die Hydrolysekonstanten  $\log^* \beta_{1n}^{\circ}(\text{Nd}(\text{OH})_{n3-n}) = -8.0, -16.9, -26.5$  und  $-37.1$  (für  $n = 1-4$ ) und  $\log^* \beta_{22}^{\circ}(\text{Nd}_2(\text{OH})_2^{4+}) = -13.86$  (Speziationsrechnungen mit dieser aus potentiometrischer Titration erhalten Konstanten zeigen, dass das Dimer unter Löslichkeitsgleichgewichtsbedingungen nicht relevant ist). Der Wert für  $\log^* \beta_{11}^{\circ} = -8.0$  erscheint zu klein verglichen mit den Mittelwerten für Eu(III),  $\log^* \beta_{11}^{\circ} = -7.5 \pm 0.4$  [YUN/BUN2001] und  $-7.64 \pm 0.04$  [HUM/BER2002] oder  $\log^* \beta_{11}^{\circ} = -7.2 \pm 0.5$  für Am(III) und Cm(III) [GUI/FAN2003]. Die vorhandenen Daten für Eu(III), Am(III) und Cm(III) basieren auf einer deutlich größeren Anzahl experimenteller Studien und eingesetzter Methoden. Die Hydrolysekonstanten für  $n = 2$  und 3 wurden interpoliert ausgehend von  $\log^* \beta_{11}^{\circ} = -8.0$  und  $\log^* \beta_{14}^{\circ} = -37.1$  wobei die Gleichgewichtskonstante für den Tetrahydroxokomplex um



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 21 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

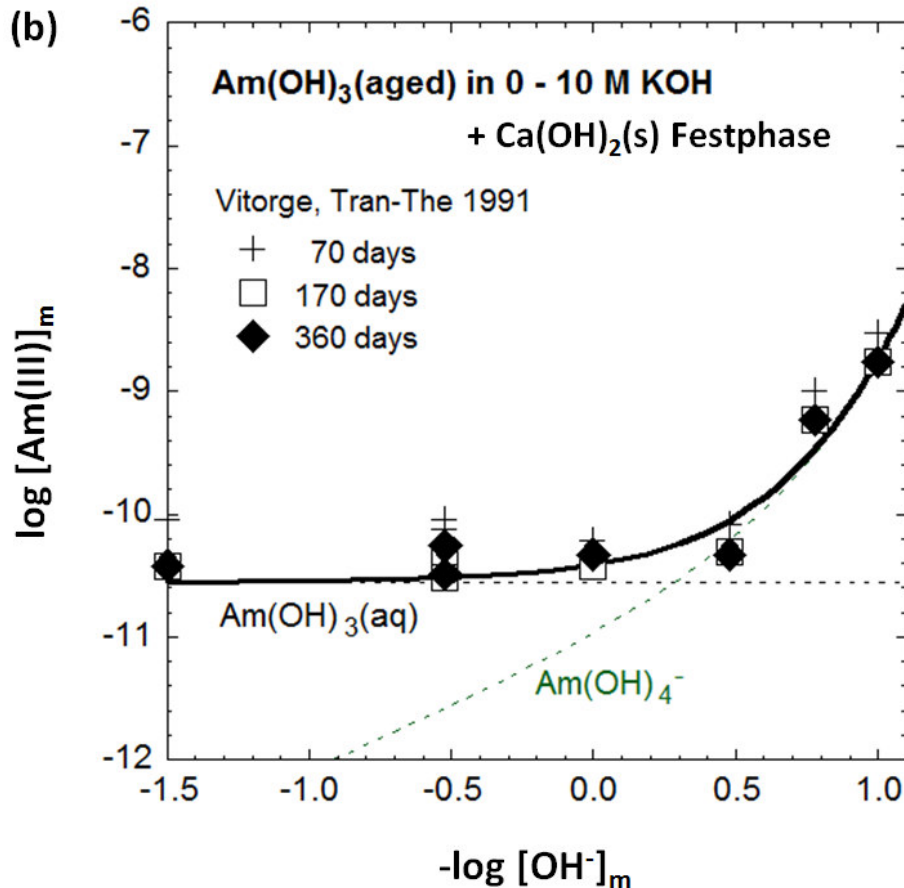
mehrere Größenordnungen überschätzt ist. Der Wert für  $\log K^{\circ}_{3-4} = 3.4$  abgeleitet von Baes und Mesmer [BAE/MES1976] aus Löslichkeitsdaten von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in  $\text{NaOH}$ -Lösungen muss durch analytische Probleme oder experimentelle Unzulänglichkeiten der zugrundeliegenden Löslichkeitsstudien, welche Konzentrationen von  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  M im Bereich des Löslichkeitsminimum bis hin zu hohem pH zeigen, entstanden sein. Weder die Löslichkeit von  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$  (Abb. 1) mit  $\log K^{\circ}_{3-4} = -0.5$ , noch die hier diskutierten neuen Ergebnisse von KIT-INE für  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  (Abb. 2-5) weisen auf einen Löslichkeitsanstieg im Bereich pH 14 hin. Die Löslichkeitskurven für  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  und  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 0.1 M  $\text{NaCl}$  oder  $\text{NaClO}_4$  (Abb. 1a und 1b) und in 5.0 M  $\text{NaCl}$  (Abb. 5) zeigen die gleiche pH-Abhängigkeit, lediglich um ca. 1.5 log-Einheiten verschoben. Deshalb ist es zielführend und belastbar, die thermodynamischen Konstanten für die  $\text{Am}(\text{III})/\text{Cm}(\text{III})$ -Systeme als analoge Werte für  $\text{Nd}(\text{III})$  zu verwenden, oder ggf. geringfügig andere experimentell direkt bestimmte Werte für  $\log^*\beta^{\circ}_{11} = -7.4 \pm 0.4$  und  $\log^*\beta^{\circ}_{12} = -15.7 \pm 0.7$ , abgeleitet aus den hier diskutierten neuen Löslichkeitsstudien mit  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ , vorzuschlagen.



**Abb. 1(a).** Löslichkeit von  $\text{Am}(\text{III})$ -Hydroxid bei 25°C. Kristallines/gealtertes  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$  (durchgezogene Linie) und amorphes  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$  (gestrichelte Linie) bei  $I = 0.1$  M. Es werden molare Konzentrationsskalen verwendet.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 22 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 1(b).** Gealtertes Am(OH)<sub>3</sub>(s) in 0–10 M KOH mit beigesezter Ca(OH)<sub>2</sub>(s) Festphase. SIT-Rechnungen basieren auf Daten der NEA-TDB und Daten aus dieser Arbeit für Am(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. Molale Konzentrationsskalen. Gestrichelte Linien sind Speziationen für Am(III)-trihydroxo- bzw. Am(III)-tetrahydroxo-Komplexe.

In Publikationen zu thermodynamischen Daten für Lanthanidhydroxid-Festphasen weisen Diakonov et al. [DIA/TAG 1998], [DIA/RAG1998] darauf hin, dass sich die Löslichkeitskonstante  $\log K^{\circ}_{s,0} = 18.6$ , welche von Baes und Mesmer [BAE/MES1976] empfohlen wird, auf sehr gut lösliche, amorphe Festphasenpräzipitate bezieht. Aus der Zusammenstellung ihrer publizierten Daten haben sie die Mittelwerte  $\log K^{\circ}_{s,0} = 18.66 \pm 0.55$  für frisch gefälltes amorphes Nd(OH)<sub>3</sub>(s) und  $16.02 \pm 0.37$  für gealtertes und kristallines Nd(OH)<sub>3</sub>(s) berechnet [DIA/TAG 1998], [DIA/RAG1998]. Die Löslichkeitskonstante der Nd(OH)<sub>3</sub>(s)-Festphase, welche in der vorliegenden Arbeit benutzt wurde ( $\log K^{\circ}_{s,0} = 17.2 \pm 0.4$ ) liegt zwischen diesen Werten. Abb. 2 zeigt die Daten der vorliegenden Studie in 0.1 M NaCl im Vergleich mit der berechneten Löslichkeit (gestrichelte Linie) unter Verwendung der von Baes und Mesmer vorgeschlagenen Gleichgewichtskonstanten zusammen mit den Daten von Silva [SIL1982] und Rao et al. [RAO/RAI1996] für Nd(OH)<sub>3</sub>(cr) bei 25°C jeweils in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und 0.1 M NaCl. Letztgenannte Autoren haben vergleichsweise stark kristalline Nd(III)-Hydroxid-Festphasen in 5.0 M NaOH bei 90°C hergestellt. Die Löslichkeit dieser





Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 23 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

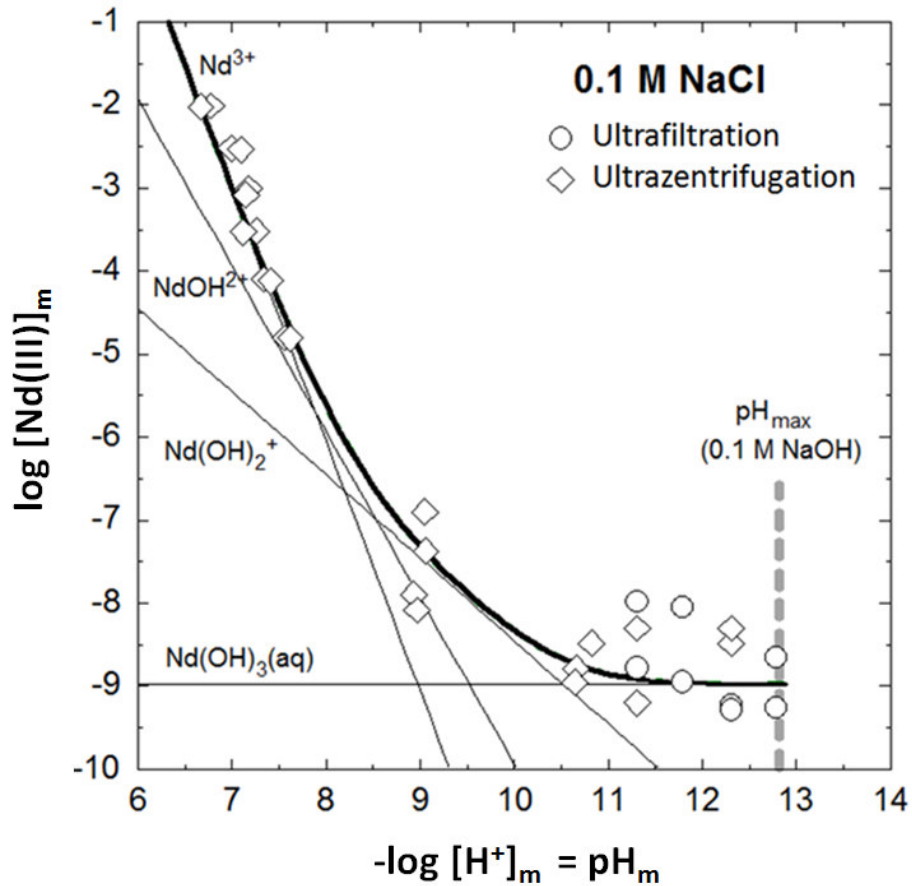
Festphasen bei pH 6–8 liegt in dem Bereich, der für kristalline/gealterte  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ -Bodenkörper gefunden wurde ( $\log K^{\circ}_{s,0} = 15.6 \pm 0.6$ ) und ist 1-2 log-Einheiten niedriger als die Löslichkeitsdaten, welche in dieser Studie für  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  erhalten wurden. Dies kann durch eine andere Partikel/Kristallitgröße der Festphase erklärt werden. Die in dieser Arbeit vorliegenden experimentellen Ergebnisse entsprechen einer weniger kristallinen Festphase, die aus kleineren Partikeln besteht. Jedoch nähern sich die Löslichkeitsdaten von Silva [SIL1982] und Rao et al. [RAO/RAI1996] bei pH 8.5–9.5 unseren Werten tendenziell an. Dies deutet darauf hin, dass sich ihre Löslichkeitsdaten auf kleinere Partikel beziehen, welche im kristallinen Bulkmaterial der Festkörper enthalten sind (vergleichbar mit der Teilchengröße, des in unserer Studie verwendeten  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ -Bodenkörpers). Ähnliche Effekte der Teilchengröße sind von hydratisierten Th(IV)-Oxiden bekannt und werden ausführlich in [RAN/FUG2009] diskutiert.

## 2.4 LÖSLICHKEIT VON NEODYMHYDROXID UND CURIUM(III)–TRLFS ANALYSEN IN NATRIUMCHLORID LÖSUNGEN

Die experimentellen Löslichkeitsdaten für  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 0.1, 0.5, 1.0, 2.5 und 5.0 M NaCl (Abb. 2, 3, 4, 5) können mit einem vergleichsweise einfachen Speziationsmodell für dreiwertige Aktiniden beschrieben werden: mit  $\text{Nd}^{3+}$  und mononuklearen Hydrolysespezies  $\text{Nd}(\text{OH})_{3-n}$  ( $n = 0, 1, \text{ und } 2$ ). Die große Datenstreuung bei  $\text{pH}_m > 9$  weist auf die Anwesenheit kleiner Polymere oder kolloidaler Partikel (1–2 nm) hin, welche die gemessenen Löslichkeitskonzentrationen beeinflussen. Andererseits tendieren ungeladene Spezies wie  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{aq})$  und  $\text{Nd}_m(\text{OH})_{3m}$  zur Sorption an der Gefäßwand oder Filteroberfläche. Eine unvollständige Entfernung kleiner Polymere bei der Ultrafiltration oder Ultrazentrifugation führt zu erhöhten Nd-Konzentrationen. In 5.0 M NaCl–NaOH gibt es bis zu hohen  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen keinen Hinweis auf die Bildung anionischer Hydroxidkomplexe, die zu einer Löslichkeitserhöhung führen könnten. Das ist übereinstimmend mit der erhaltenen Gleichgewichtskonstanten für  $\text{Am}(\text{OH})_4^-$  aus der Löslichkeit von  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 0–10 M KOH [VIT/TRA1991] (siehe gestrichelte Konzentrationslinien in Abb. 1b berechnet für  $\text{Nd}(\text{OH})_4^-$ ). Zudem ist dieser Befund aus Löslichkeitsmessungen mit TRLFS Beobachtungen vereinbar, welche kein erkennbares Cm(III)-Emissionsspektrum bei  $[\text{OH}^-] = 1\text{--}4$  M in 5.0 M NaCl–NaOH [RAN/FUG2009] zeigen. Die Curiumkonzentration welche nach 10 kD-Ultrafiltration zu  $\log [\text{Cm}] = -8.3 \pm 0.1$  (Vierecke in Abb. 5) gemessen wurde, sollte prinzipiell ausreichen um ein klares TRLFS-Emissionsspektrum zu erhalten. Offensichtlich ist das Curium in Lösung fast vollständig als  $\text{Cm}_m(\text{OH})_{3m}$ -Polymer präsent, welches bekanntermaßen keine Fluoreszenzemissionsbande besitzt [WAN/FEL2003], [TIT/STU2003].



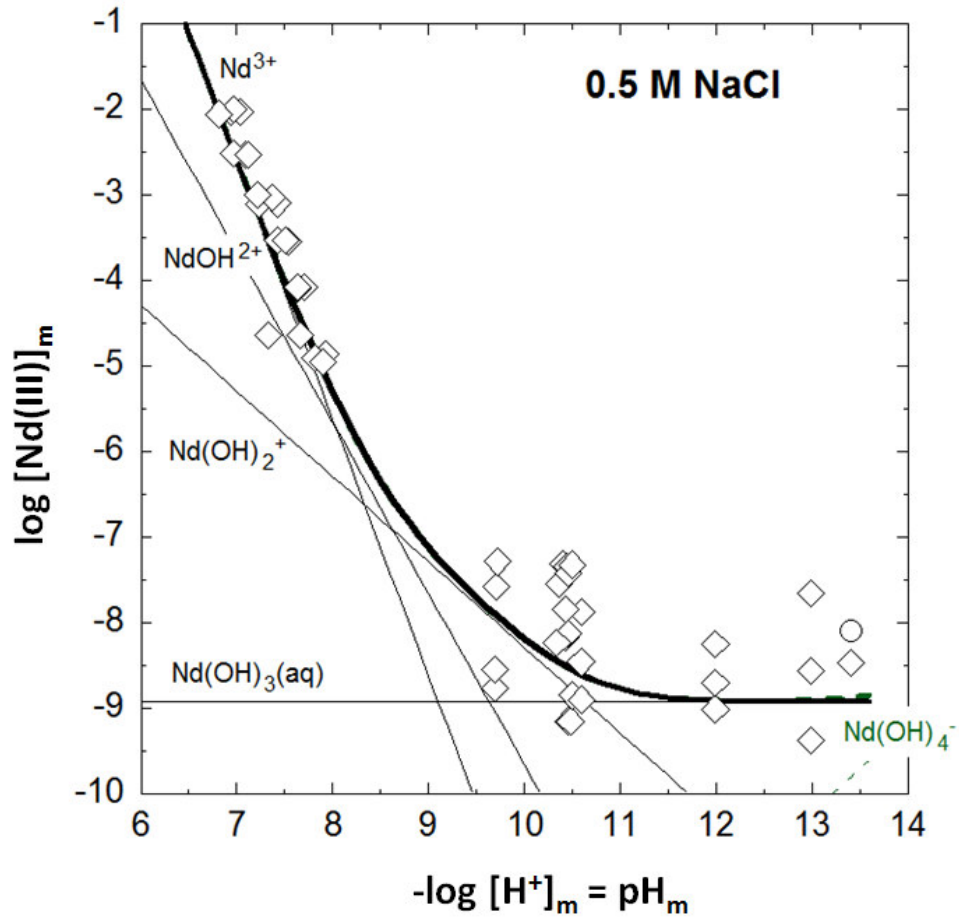
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 24 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017



**Abb. 2.** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 0.1 M NaCl ( $m \text{ NaCl} = 0.10 \text{ mol kg}^{-1}$ ); experimentelle Daten (molale Einheit) und Pitzer-Modell-Rechnungen (fette Linie: Gesamt-Nd-Konzentration, dünne Linien: Beitrag der verschiedenen Einzelspezies).



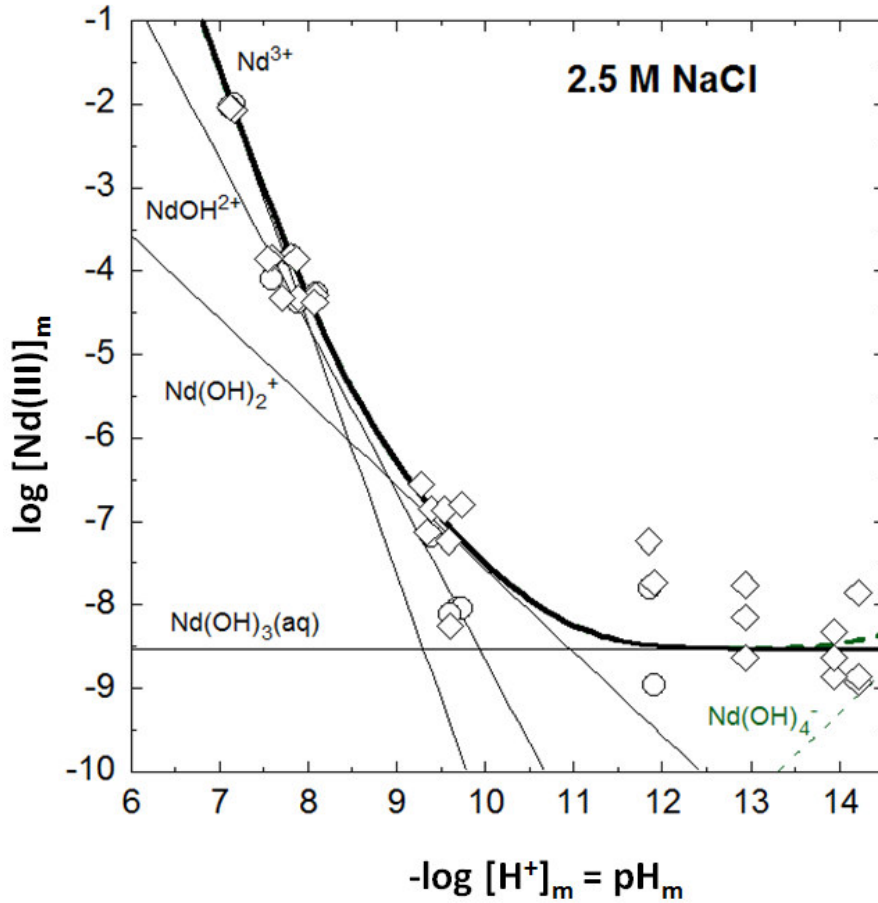
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 25 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 3.** Löslichkeit von  $Nd(OH)_3(s)$  in 0.5 M NaCl ( $mNaCl = 0.51 \text{ mol kg}^{-1}$ ); experimentelle Daten (molale Einheit) und Pitzer-Modell-Rechnungen (fette Linien: Gesamt-Nd-Konzentration, dünne Linien: Beitrag der verschiedenen Einzelspezies, grüne gestrichelte Linie: Obergrenze für den  $Nd(OH)_4^-$ -Komplex).



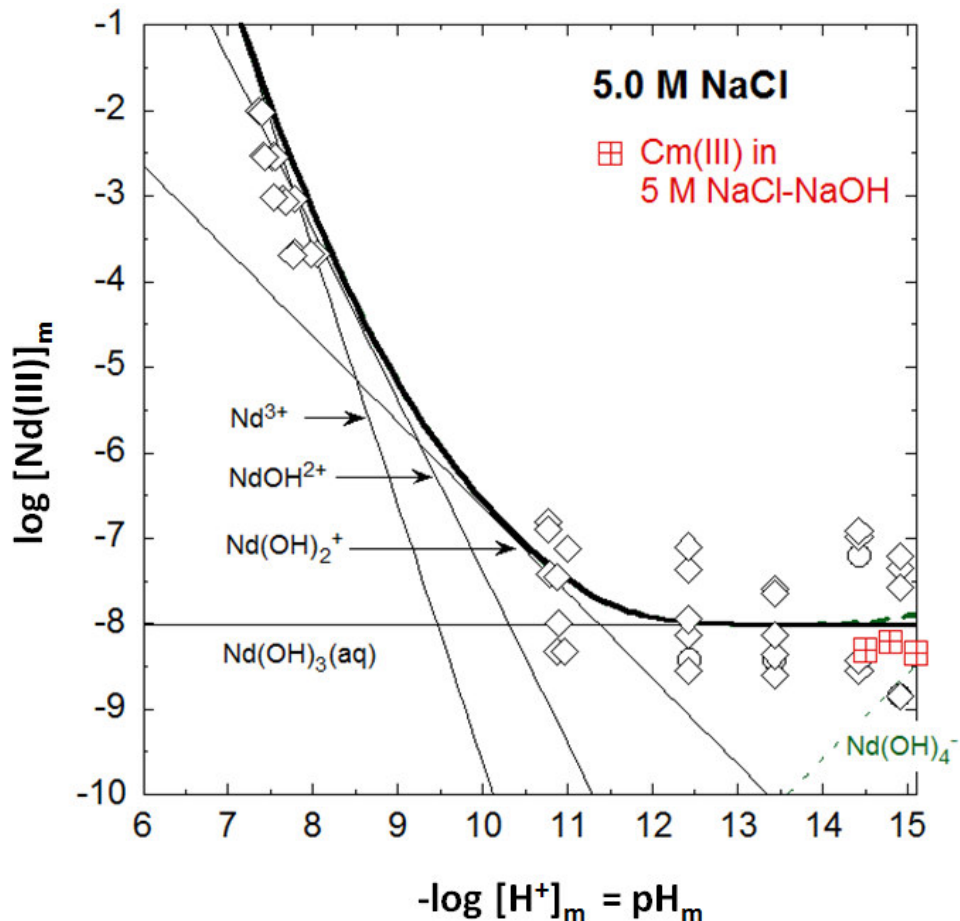
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 26 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 4.** Löslichkeit von  $Nd(OH)_3(s)$  in 2.5 M NaCl ( $mNaCl = 2.64 \text{ mol kg}^{-1}$ ); experimentelle Daten (molale Einheit) und Pitzer-Modell-Rechnungen (fette Linien: Gesamt-Nd-Konzentration, dünne Linien: Beitrag der verschiedenen Einzelspezies, grüne gestrichelte Linie: Obergrenze für den  $Nd(OH)_4^-$ -Komplex).



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 27 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 5.** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 5.0 M NaCl ( $m_{\text{NaCl}} = 5.61 \text{ mol kg}^{-1}$ ); experimentelle Daten (molale Einheit) und Pitzer-Modell-Rechnungen (fette Linien: Gesamt-Nd-Konzentration, dünne Linien: Beitrag der verschiedenen Einzelspezies, grüne gestrichelte Linie: Obergrenze für den  $\text{Nd}(\text{OH})_4^-$ -Komplex). Die Cm(III)-Konzentrationen in Lösung wurden nach Ultrafiltration in 5.0 M NaCl–NaOH bestimmt und sind als rote Vierecke mit Kreuz dargestellt.

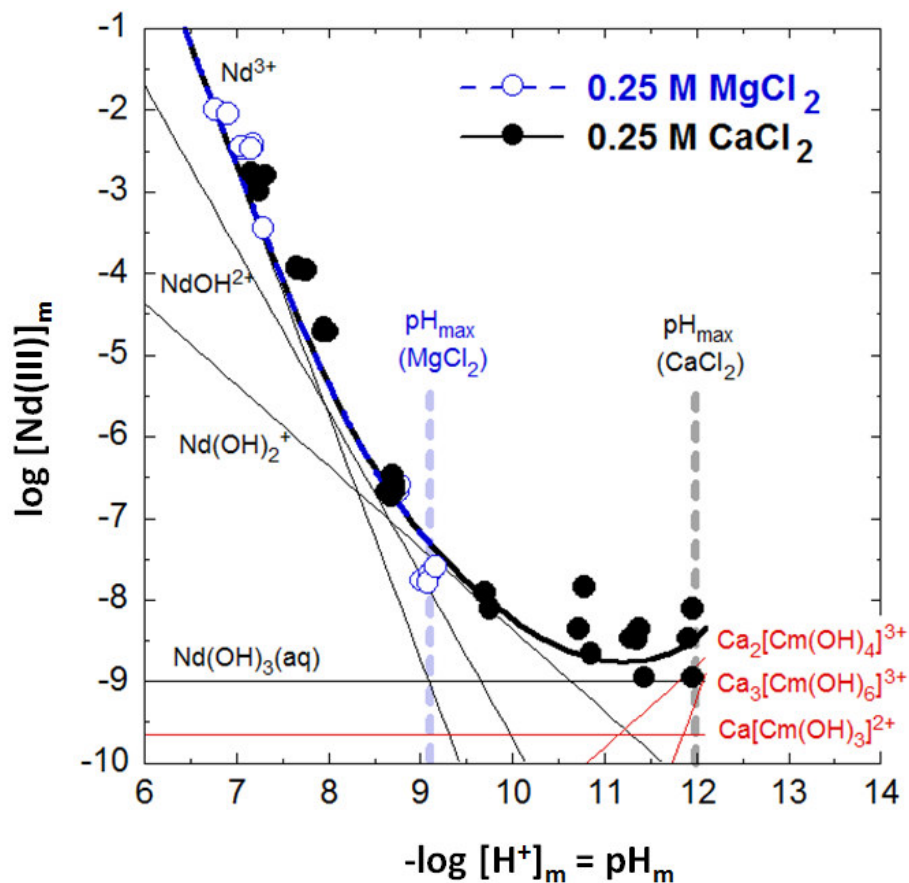
## 2.5 LÖSLICHKEIT VON NEODYMHYDROXID UND CURIUM(III)-TRLFS ANALYSEN IN MAGNESIUMCHLORID- UND ALKALISCHEN CALCIUMCHLORID-LÖSUNGEN

Die Ergebnisse der Löslichkeitsexperimente mit  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 0.25 M, 1.0 M und 3.5 M Magnesium- ( $\text{pH}_c < 9$ ) und Calciumchlorid-Lösungen ( $\text{pH}_c < 12$ ) werden in Abb. 6-9 gezeigt. (Die in  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen maximal erzielbaren  $\text{pH}_c$ -Werte ( $\text{pH}_{\text{max}}$ ) sind durch die Ausfällung von Mg-Oxyhydroxiden bzw. Ca-Oxyhydroxiden begrenzt). In dem Bereich  $\text{pH}_c < 9$  sind die Nd-Löslichkeiten in Magnesiumchlorid- und Calciumchlorid-Lösungen gleicher Konzentration identisch



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 28 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

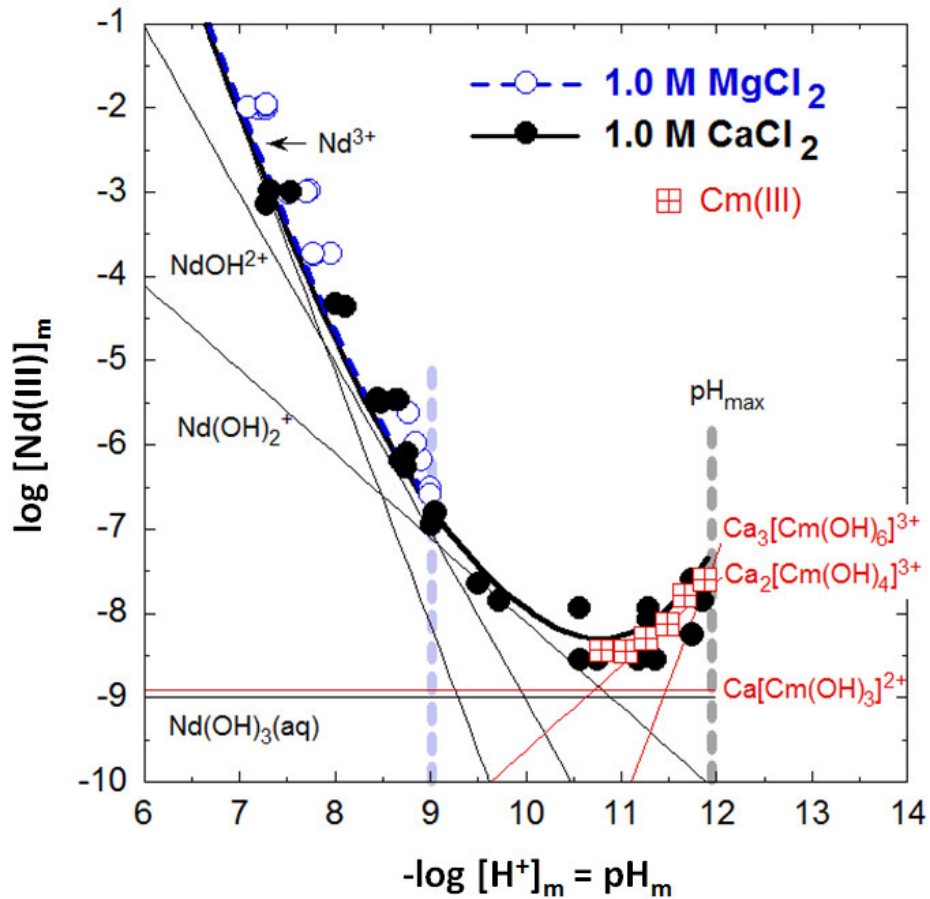
oder liegen sehr nah beieinander. Man beachte, dass in den Abbildungen die molale Nd-Konzentration  $\log ([\text{Nd}]/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$  gegen  $\text{pH}_m = -\log([\text{H}^+]/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$  aufgetragen ist und das die Umrechnungsfaktoren von Molarität (verwendet beim Ansetzen der Proben) zu Molalität, so wie die Protonen-Aktivitätskoeffizienten sich zu einem gewissen Anteil mit steigender Elektrolytkonzentration unterscheiden (0.25, 1.02, 2.67, 3.86 m für  $\text{MgCl}_2$  bzw. 0.25, 1.02, 2.68 und 3.91 m für  $\text{CaCl}_2$ ). Ein geringer Unterschied zwischen  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen gleicher molarer Konzentration ist somit zu erwarten. Im Gegensatz zu der Nd-Löslichkeit in  $\text{NaCl}$ -Lösungen bei hohen  $\text{pH}_c$ -Werten ist die  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ -Löslichkeit in 1.0, 2.5 und 3.5 M  $\text{CaCl}_2$  im  $\text{pH}_c$ -Bereich 11-12 deutlich erhöht. Je höher die  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration, desto ausgeprägter ist dieser Effekt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen im  $\text{NaCl}$ -System sind die gemessenen Nd-Konzentrationen in alkalischen  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen weit weniger streuend, was auf eine gut definierte ionische Spezies mit geringen Tendenzen zu Polymerisation oder Sorption auf Fremdkolloiden schließen lässt.



**Abb. 6.** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 0.25 M  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  ( $m\text{MgCl}_2 = 0.25 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $m\text{CaCl}_2 = 0.25 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); experimentelle Daten (molale Skala) und Pitzer-Modellrechnungen (durchgezogene fette Linien: Gesamt Nd-Konzentrationen, dünne Linien: verschiedene Nd-Einzelspezies). Die nur in alkalischen  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen relevanten ternären Ca-An(III)-OH-Spezies sind für Cm(III) hier rot hervorgehoben.



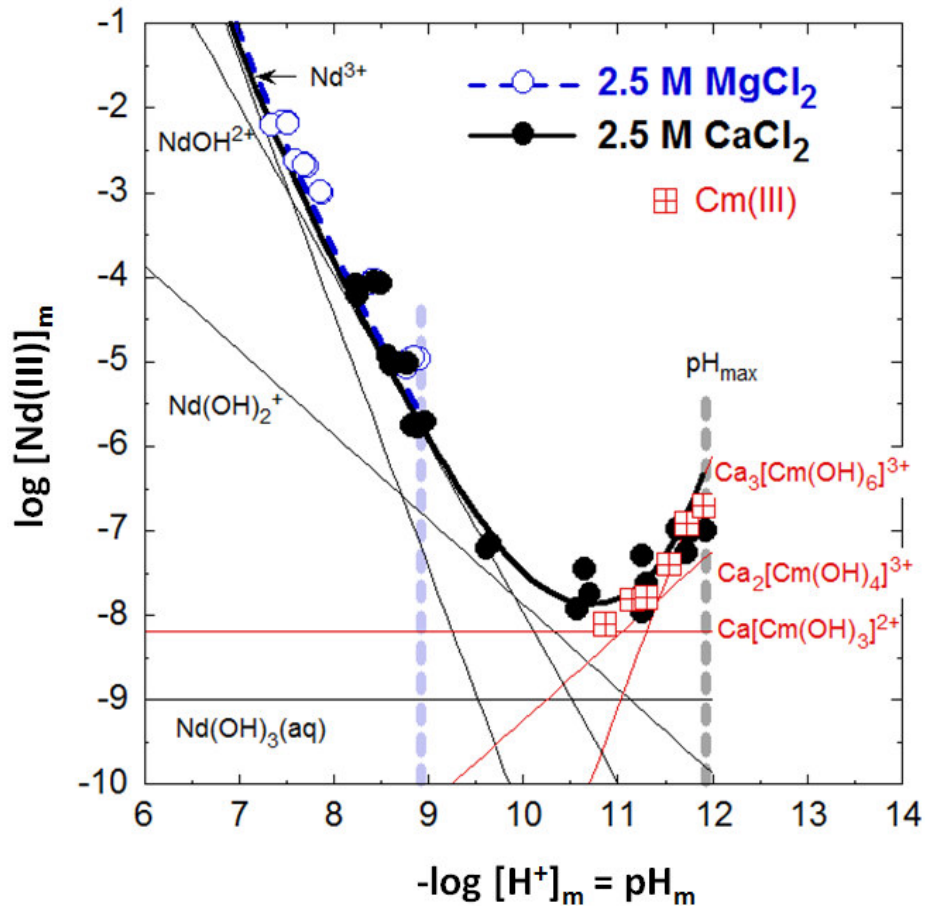
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 29 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 7.** Löslichkeit von  $\text{Nd(OH)}_3(\text{s})$  in 1.0 M  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  ( $m\text{MgCl}_2 = 1.02 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $m\text{CaCl}_2 = 1.02 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); experimentelle Daten (molale Skala) und Pitzer-Modellrechnungen (durchgezogene fette Linien: Gesamt Nd-Konzentrationen, dünne Linien: verschiedene Nd-Einzelspezies). Die nach Ultrafiltration der TRLFS-Proben ermittelten Cm(III)-Konzentrationen werden als rote Quadrate mit innenliegendem Kreuz dargestellt. Die nur in alkalischen  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen relevanten ternären Ca-An(III)-OH-Spezies sind für Cm(III) hier rot hervorgehoben.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 30 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

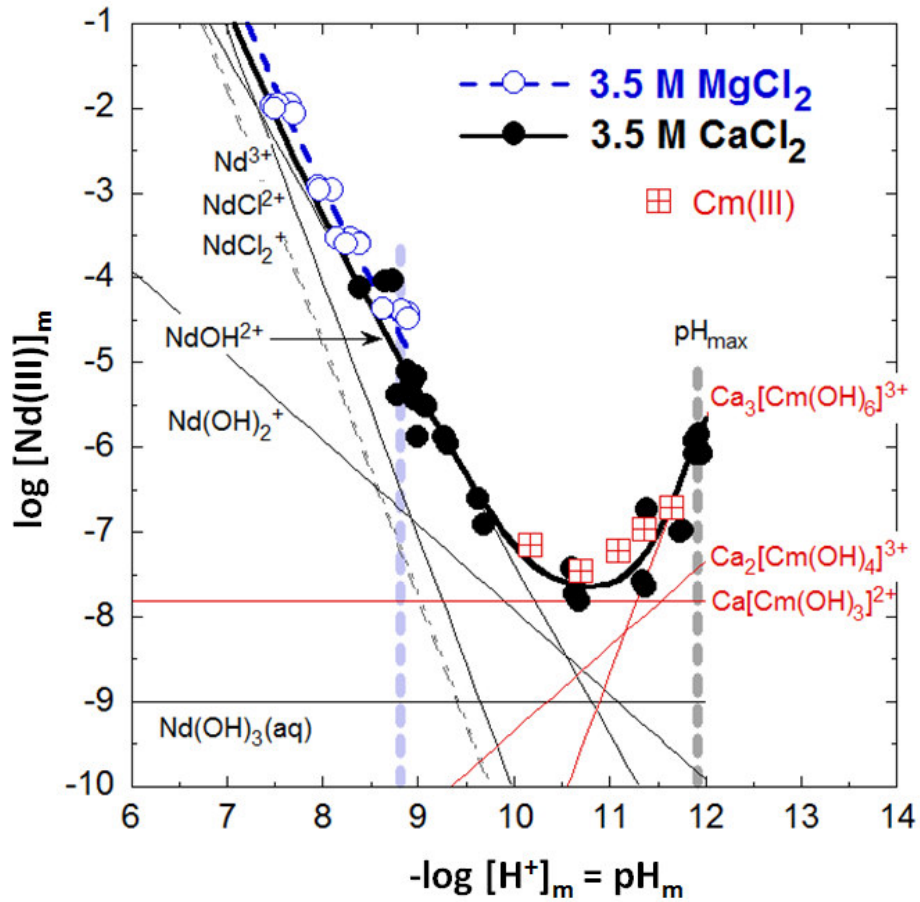


**Abb. 8.** Löslichkeit von  $Nd(OH)_3(s)$  in 2.5 M  $MgCl_2$  und  $CaCl_2$  ( $mMgCl_2 = 2.67 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $mCaCl_2 = 2.68 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); experimentelle Daten (molale Skala) und Pitzer-Modellrechnungen (durchgezogene fette Linien: Gesamt-Nd-Konzentrationen, dünne Linien: verschiedene Nd-Einzelspezies). Die nach Ultrafiltration der TRLFS-Proben ermittelten  $Cm(III)$ -Konzentrationen werden als rote Quadrate mit innenliegendem Kreuz dargestellt. Die nur in alkalischen  $CaCl_2$ -Lösungen relevanten ternären Ca-An(III)-OH-Spezies sind für  $Cm(III)$  hier rot hervorgehoben.





Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 31 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 9.** Löslichkeit von  $Nd(OH)_3(s)$  in 3.5 M  $MgCl_2$  und  $CaCl_2$  ( $mMgCl_2 = 3.86 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $mCaCl_2 = 3.91 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); experimentelle Daten (molale Skala) und Pitzer-Modellrechnungen (durchgezogene fette Linien: Gesamt Nd-Konzentrationen, dünne Linien: verschiedene Nd-Einzelspezies). Die nach Ultrafiltration der TRLFS-Proben ermittelten  $Cm(III)$ -Konzentrationen werden als rote Quadrate mit innenliegendem Kreuz dargestellt. Die nur in alkalischen  $CaCl_2$ -Lösungen relevanten ternären  $Ca-An(III)-OH$ -Spezies sind für  $Cm(III)$  hier rot hervorgehoben.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 32 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

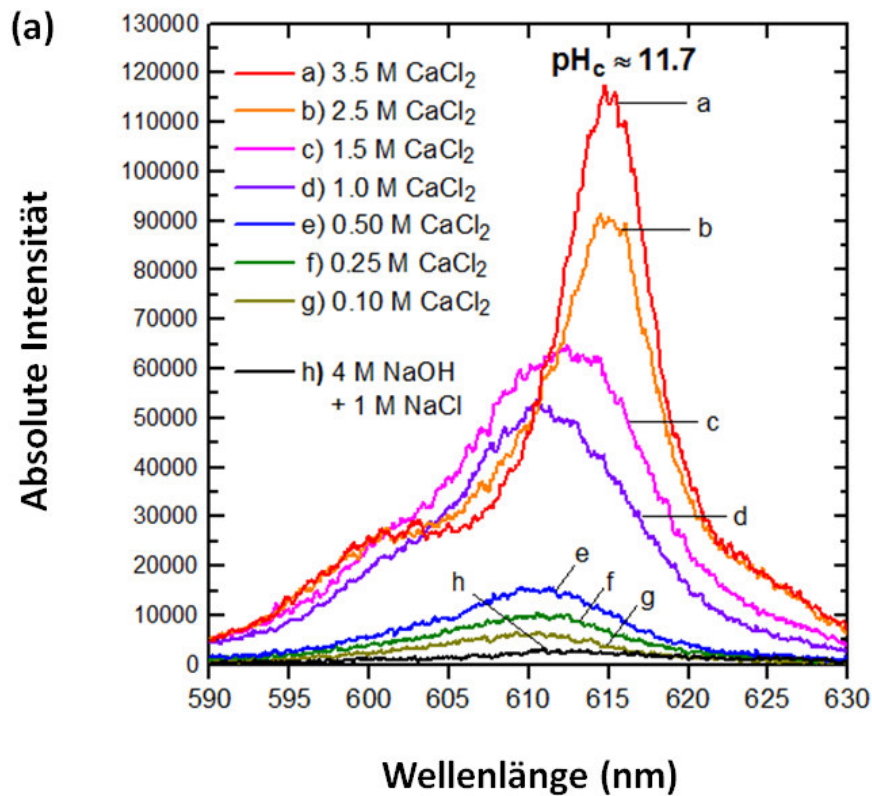
Diese auf Löslichkeitsdaten mit Nd(III) beruhenden Beobachtungen und Folgerungen werden durch die Ergebnisse der TRLFS (time-resolved laser fluorescence spectroscopy, deutsch: zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie) mit Curium(III) gestützt. Spektren mit einer Cm-Gesamtkonzentration  $[Cm]_{tot} = 2 \cdot 10^{-7}$  M in 0.1-3.5 M  $CaCl_2$  bei  $pH_m \sim 11.7$  sowie in 1.0, 2.5 und 3.5 M  $CaCl_2$  und variablem  $pH_c$  sind in Abb. 10(a,b) dargestellt. Mithilfe von Peakentfaltung und Betrachtung der  $pH_c$ -Abhängigkeit der spektroskopischen Daten konnte die Bildung von Cm(III)-Komplexen mit drei, vier und sechs  $OH^-$ -Liganden (bei  $\lambda_{max} = 607.5$  bzw. 609.9 und 614.7 nm) beschrieben werden. Da diese Cm(III)-Komplexe nicht in NaCl-NaOH-Lösungen gefunden wurden, obwohl vergleichbare Curium-Konzentrationen (nach Filtration mit 10 kD-Ultrafiltern) vorlagen, kann auf eine Stabilisierung der Cm(III)-Komplexe mit  $Ca^{2+}$ -Ionen geschlossen werden. Dies könnte ebenfalls den starken Anstieg der Intensität der Emissionsbande in 0.1-1.0 M  $CaCl_2$  (Abb. 10(a)), über calciumstabilisierte Tri- und Tetrahydroxokomplexe  $Ca_x[Cm(OH)_3]^{2x}$  und  $Ca_y[Cm(OH)_4]^{2y-1}$  erklären. Der Hexahydroxokomplex  $Ca_z[Cm(OH)_6]^{2z-3}$  dominiert bei höheren  $CaCl_2$ -Konzentrationen und einem  $pH_c$ -Wert größer 11.5. Cm-Konzentrationen nach Filtration mit 10 kD-Ultrafiltern in Proben mit 1.0, 2.5 und 3.5 M  $CaCl_2$  (s. Quadrate in Abb. 7-9) bestätigen die aus der TRLFS abgeleitete Speziation. Die Konzentration  $Cm(III)_{aq}$  im Gleichgewicht mit kolloidalen  $Cm(OH)_3(am)$ -Partikeln, nimmt deutlich von  $pH_c = 10.5$  nach  $pH_c = 12$  zu. Der Effekt wird mit steigender  $CaCl_2$ -Konzentration deutlicher. Bei  $pH_m > 11.5$  in 3.5 M  $CaCl_2$  liegt das gesamte Curium ( $[Cm]_{tot} = 2 \cdot 10^{-7}$  M) als ionische Spezies in Lösung vor. Es ist augenfällig, dass die gemessenen Cm-Konzentrationen mit den Löslichkeitsdaten für  $Nd(OH)_3(s)$  übereinstimmen und die Löslichkeitskonstante der kleinen kolloidalen  $Cm(OH)_3(am)$ -Partikel gleich der Löslichkeitskonstante der  $Nd(OH)_3(s)$ -Festphase ist. Es ist zu erwarten, dass das Verhalten von Cm(III) bei steigender  $CaCl_2$ -Konzentration und steigendem  $pH_c$  den Ergebnissen für Nd(III) gleicht. Somit bestätigt dieses Verhalten die übliche Annahme, dass  $Nd^{3+}$  sich nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ analog wie  $Cm^{3+}$  verhält.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 33 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



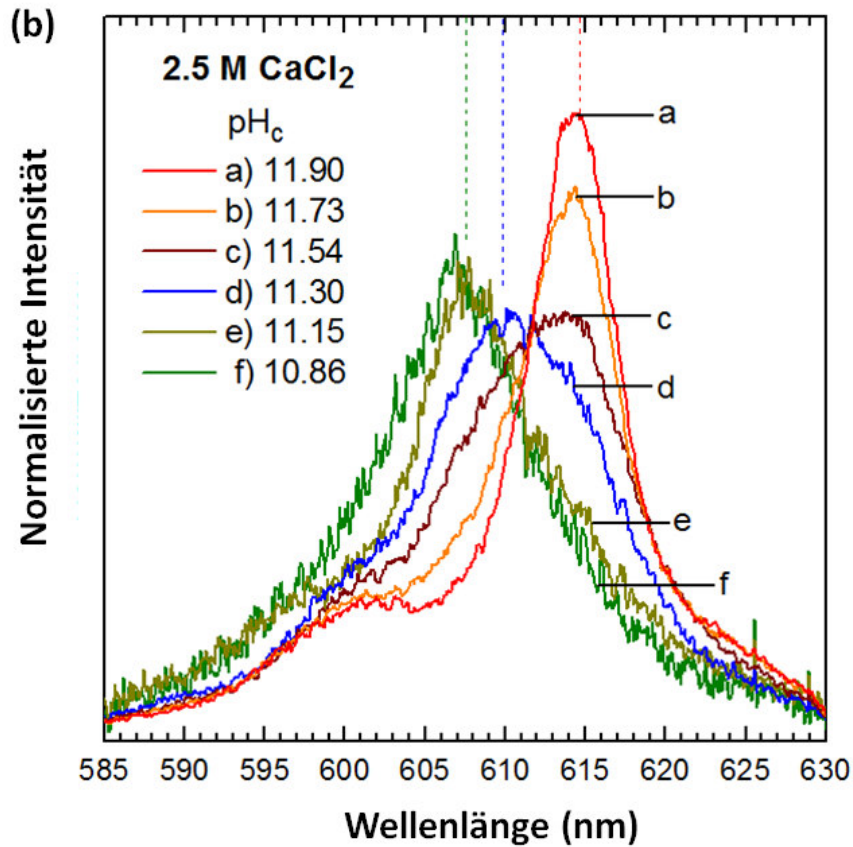
**Abb. 10(a).** TRLFS-Emissionsspektren von  $2 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) in alkalischen  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen,  $\text{pH}_c \approx 11.7$  in 0.1 - 3.5 M  $\text{CaCl}_2$  (Originalspektren).



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 34 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017



**Abb. 10(b).** TRLFS-Emissionsspektren von  $2 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) in alkalischen  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen, 2.5 M  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{pH}_m$  von 10.8 bis 11.9 (flächennormierte Spektren).

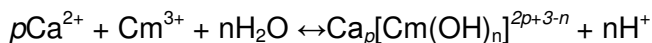


Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 35 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

Das extrem unterschiedliche Verhalten von Cm(III) in alkalischen CaCl<sub>2</sub>-Lösungen verglichen mit reinen NaCl und NaOH Lösungen und die entsprechend beobachteten Unterschiede der Nd(OH)<sub>3</sub>(s)-Löslichkeit in diesen Medien kann nicht mit binären Hydroxidkomplexen M(OH)<sub>n</sub><sup>3-n</sup> und unterschiedlichen Ion-Wechselwirkungskoeffizienten für Ca<sup>2+</sup> verglichen mit Na<sup>+</sup> erklärt werden. Ein thermodynamisches Modell welches sowohl Calcium-freie als auch Calcium-haltige Lösungen beschreiben kann, benötigt die Formulierung von ternären Komplexen Ca<sub>p</sub>[M(OH)<sub>n</sub>]<sup>2p+3-n</sup>. Die Anzahl der assoziierten Ca<sup>2+</sup>-Ionen kann mit den derzeit verfügbaren Methoden nicht direkt bestimmt werden. Jedoch können, analog zu den M(IV)-Komplexen Ca<sub>3</sub>[Zr(OH)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> und Ca<sub>4</sub>[Th(OH)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>, bei welchen die Anzahl der Ca<sup>2+</sup>-Ionen in der zweiten Schale und ihre Koordination (ein Ca<sup>2+</sup>-Ion gebunden an 2 OH<sup>-</sup>-Liganden über die Ecken des [M(OH)<sup>nZ-</sup>]-Polyeders) mit EXAFS [BRE/ALT2007] bestimmt wurden, die Stöchiometrien Ca[Cm(OH)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, Ca<sub>2</sub>[Cm(OH)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> und Ca<sub>3</sub>[Cm(OH)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> angenommen werden. In einer vorangegangenen Arbeit des INE [RAB/ALT2008] wurden unter Verwendung der SIT [CIA1980] die Bildungskonstante log\*β<sup>o</sup><sub>p,l,n</sub> und die Ion-Wechselwirkungskoeffizienten für die ternären Komplexe aus den Cm(III)-TRLFS-Messungen in 1.0, 2.5 und 3.5 M CaCl<sub>2</sub> sowie die Löslichkeitskonstante für kolloidales Cm(OH)<sub>3</sub>(am) (welche gleich der Konstante für Nd(OH)<sub>3</sub>(s) ist) errechnet:



$$\log^*\beta^o_{1,1,3} = -26.3 \pm 0.5, \epsilon(\text{Ca}[\text{Cm}(\text{OH})_3]^{2+}, \text{Cl}^-) = 0.05 \pm 0.04 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$\log^*\beta^o_{2,1,4} = -37.2 \pm 0.6, \epsilon(\text{Ca}_2[\text{Cm}(\text{OH})_4]^{3+}, \text{Cl}^-) = 0.29 \pm 0.07 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$\log^*\beta^o_{3,1,6} = -60.7 \pm 0.5, \epsilon(\text{Ca}_3[\text{Cm}(\text{OH})_6]^{3+}, \text{Cl}^-) = 0.00 \pm 0.06 \text{ kg mol}^{-1}$$

SIT-Koeffizienten für andere beteiligte Ionen wurden der NEA-TDB [GRE/FUG1992], [SIL/BID1995], [LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003] entnommen:  $\epsilon(\text{M}^{3+}, \text{Cl}^-) = 0.23 \pm 0.02$  für M = Nd, Cm und Am,  $\epsilon(\text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-) = 0.14 \pm 0.01$  und  $\epsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = 0.12 \pm 0.01 \text{ kg mol}^{-1}$ .

In dieser Arbeit wurden die Ergebnisse aus den Cm(III)-TRLFS-Untersuchungen mit Hilfe des Pitzer-Modells neu berechnet. Da die Werte für log\*β<sup>o</sup><sub>p,l,n</sub> aus nur drei verschiedenen Ionenstärken keinen sinnvollen Fit für alle Parameter zulassen, wurde die Konstante für l = 0 aus den SIT-Berechnungen als fixierter Wert genommen. Um die Konsistenz zwischen SIT und Pitzer-Modell [GRE/PUI1997] zu wahren, werden nachfolgend die Pitzer-Parameter β<sup>(1)</sup>(Ca<sub>p</sub>[Cm(OH)<sub>n</sub>]<sup>2p+3-n</sup>, Cl<sup>-</sup>) für die Ladungstypen 2:1 und 3:1 auf 1.6 bzw. 4.3 kg mol<sup>-1</sup> fixiert. Unter Einbeziehung der Daten für die neu identifizierten Ca-An(III)-OH Komplexe in ein umfassendes thermodynamisches Modell, ist es möglich, die Löslichkeit und Hydrolyse von dreiwertigen Actiniden und Nd(III) über den gesamten pH-Bereich von Lösungen niedriger Ionenstärke bis konzentrierten NaCl-, MgCl<sub>2</sub>- und CaCl<sub>2</sub>-Lösungen bei 25°C geochemisch zu modellieren. Die Genauigkeit des Modells wird in Abb. 2-9 veranschaulicht. Die Gesamtlöslichkeit von Nd(OH)<sub>3</sub>(s) und die mit dem Pitzer Modell berechneten verschiedenen dazugehörigen Nd(III)- bzw. Cm-Einzelspezies, werden als fette bzw. dünne Linien dargestellt. Die entsprechenden Rechnungen mit dem SIT-Ansatz sind für l ≤ 3 mol kg<sup>-1</sup> nahezu identisch. Bei höheren Ionenstärken weichen sie weniger als 0.5 log-Einheiten von den Rechnungen mit dem Pitzer-Modell ab.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 36 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

### 2.6 THERMODYNAMISCHES MODELL FÜR DREIWERTIGE AKTINIDEN UND NEODYM(III) IN NATRIUM-, MAGNESIUM- UND CALCIUMCHLORIDLÖSUNGEN (25°C)

Die Gleichgewichtskonstanten im Standardzustand ( $I = 0$ ; 25°C) für Hydroxidfestphasen sowie aquatische Am(III)/Cm(III) und Nd(III)-Komplexe in NaCl-, MgCl<sub>2</sub>- und CaCl<sub>2</sub>-Lösungen werden in Tab. 1 zusammengefasst; Ionenwechselwirkungsparameter für die aquatischen Spezies sind in Tab. 2 bzw. 3 aufgeführt. Die Pitzer-Parameter (Tab. 2) beziehen sich auf Daten von Harvie et al. [HAR/MOE1984] für das System der Ozeanischen Salze. SIT-Koeffizienten für die Ionen der Matrixkomponenten wurden der NEA-TDB [GRE/FUG1992], [SIL/BID1995], [LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003] entnommen. Die Ion-Wechselwirkungsparameter für Nd<sup>3+</sup>-Ionen (gleichgesetzt den Parametern für An<sup>3+</sup> [GUI/FAN2003], [FEL/RAI1989], [KOE/FAN1997]) sind aus Daten für binäre NdCl<sub>3</sub>- und ternäre NdCl<sub>3</sub>-NaCl- und NdCl<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>-Systeme [PIT1991], [KOE/FAN1997] vorhanden. Die Gleichgewichtskonstanten und Pitzer-Parameter für die Chloridkomplexe basieren auf TRLFS-Daten für Cm(III) [KOE/FAN1997], [FAN/KIM1995]).

Die in der NEA-TDB aufgeführten thermodynamischen Daten für Am(III)-Hydroxidfestphasen und Am(III)-Hydrolysekonstanten  $\log^*\beta_{1,n}^{\circ}$  ( $n=1-3$ ) für Am(III)/Cm(III) sind bestmöglich abgeleitet und evaluiert worden. Die Löslichkeitskonstante für die gealterte Nd(OH)<sub>3</sub>(s)-Festphase, welche in dieser Arbeit verwendet wurde,  $\log^*K_{s,0}^{\circ} = 17.2 \pm 0.4$  und der Wert  $16.0 \pm 0.4$ , welcher von Diakonov et al. [DIA/TAG 1998], [DIA/RAG1998] für gealtertes und kristallines Nd(OH)<sub>3</sub>(s) ermittelt wurde, sind ähnlich den Werten der NEA-TDB [GUI/FAN2003] für amorphes und gealtertes/kristallines Am(OH)<sub>3</sub>(s). Die sehr hohen Werte für  $\log^*K_{s,0}^{\circ}[\text{Nd(OH)}_3(\text{am})] = 18.66 \pm 0.55$  [DIA/TAG 1998], [DIA/RAG1998] oder  $18.6$  [BAE/MES1976] sind nicht für Modellrechnungen im Rahmen von Langzeitsicherheitsanalysen geeignet. Die aus den Löslichkeitsexperimenten mit Nd(OH)<sub>3</sub>(s) erhaltenen Hydrolysekonstanten  $\log^*\beta_{1,1}^{\circ} = 7.4 \pm 0.4$  und  $\log^*\beta_{1,2}^{\circ} = 15.4 \pm 0.7$  liegen im Rahmen der Werte, welche in der NEA-TDB [GUI/FAN2003] auf Basis der zahlreichen Experimente mit Am(III) und Cm(III) abgeleitet wurden. Die erwähnten SIT-Koeffizienten [GUI/FAN2003] und vor allem die Pitzer-Parameter [NEC/FAN1998], [KOE/FAN1997] für  $\text{M(OH)}^{2+}/\text{Cl}^-$  und  $\text{M(OH)}^{2+}/\text{Cl}^-$  basieren hauptsächlich auf TRLFS-Studien in 0-6 m NaCl [FAN/KIM 1994]. Die Anwendung dieser Parameter auf MgCl<sub>2</sub>- und CaCl<sub>2</sub>-Lösungen höherer Ionenstärke überschätzt aller Voraussicht nach die Bildung des Dihydroxokomplexes  $\text{M(OH)}_2^+$  und demzufolge die Löslichkeit in dem pH<sub>c</sub>-Bereich 8-11. Die Pitzer-Parameter für diese Spezies wurden deshalb an die Nd(OH)<sub>3</sub>(s)-Löslichkeitsdaten dieser Studie und Löslichkeitsdaten für gealtertes Am(OH)<sub>3</sub>(s) in 0.1, 0.6 und 5.0 M NaCl angepasst [STA/KIM1988], [RUN/KIM1994]. Ternäre Parameter für kationische M(III)-Spezies in MgCl<sub>2</sub>-Lösungen wurden mit den dazugehörigen Parametern für Ca<sup>2+</sup> gleichgesetzt. Der SIT-Koeffizient für den Monohydroxokomplex  $\epsilon[\text{M(OH)}^{2+}, \text{Cl}^-] = -0.04 \pm 0.07 \text{ kg mol}^{-1}$  [GUI/FAN2003] konnte beibehalten werden, jedoch wurde der Wert für  $\epsilon[\text{M(OH)}^{2+}, \text{Cl}^-]$  von  $-0.27 \pm 0.20$  auf  $-0.06 \pm 0.08 \text{ kg mol}^{-1}$  gesetzt [GUI/FAN2003].



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 37 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

**Tab. 1.** Gleichgewichtskonstanten ( $I = 0$ ;  $25^\circ\text{C}$ ) für Hydroxidfestphasen und aquatischen Komplexe von Am(III)/Cm(III) und Nd(III).

**Löslichkeit:**  $\log^* K_{s,0}^\circ [\text{M}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{M}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}]$

Am(OH) <sub>3</sub> (cr/aged)	15.6 ± 0.6	[a]	Nd(OH) <sub>3</sub> (cr/aged)	16.0 ± 0.4 [14]
Am(OH) <sub>3</sub> (am):	16.9 ± 0.8	[a]	Nd(OH) <sub>3</sub> (s)	17.2 ± 0.4 d.A.

**Chloridkomplexe:**  $\log \beta_n^\circ [\text{M}^{3+} + n \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{MCl}_n^{3-n}]$

AnCl <sup>2+</sup> (Am/Cm)	0.24 ± 0.03		NdCl <sup>2+</sup> : analoger Cm-Wert
AnCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (Am/Cm)	- 0.74 ± 0.05	[a],[b]	NdCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> : analoger Cm-Wert

**Hydroxidkomplexe:**  $\log^* \beta_{1n}^\circ [\text{M}^{3+} + n \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{M}(\text{OH})_n^{3-n} + n \text{H}^+]$

An(OH) <sup>2+</sup> (Am/Cm)	- 7.2 ± 0.5	[a]	Nd(OH) <sup>2+</sup> :	- 7.4 ± 0.4	d.A.
An(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (Am/Cm)	- 15.1 ± 0.7	[a]	Nd(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> :	- 15.7 ± 0.7	d.A.
Am(OH) <sub>3</sub> (aq)	- 26.2 ± 0.5	[a]	Nd(OH) <sub>3</sub> (aq):	analoger Am-Wert	
Am(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	- 40.7 ± 0.7	d.A.	Nd(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> :	analoger Am-Wert	

**Ca-M(III)-OH Komplexe:**  $\log^* \beta_{p,1,n}^\circ [p \text{Ca}^{2+} + \text{M}^{3+} + n \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Ca}_p[\text{M}(\text{OH})_n]^{2p+3-n} + n \text{H}^+]$

Ca[Cm(OH) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	- 26.3 ± 0.5	[c], d.A.	Ca[Nd(OH) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> :	analoger Cm-Wert	
Ca <sub>2</sub> [Cm(OH) <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup>	- 37.2 ± 0.6	[c], d.A.	Ca <sub>2</sub> [Nd(OH) <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup> :	analoger Cm-Wert	
Ca <sub>3</sub> [Cm(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	- 60.7 ± 0.5	[c], d.A.	Ca <sub>3</sub> [Nd(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> :	analoger Cm-Wert	

Mit: [a] = [GUI/FAN2003], [b] = [KOE/FAN1997], [c] = [RAB/ALT2008].



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 38 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

**Tab. 2.** Ion-Wechselwirkungskoeffizienten (Pitzer) für M(III)-Spezies (M = Am, Cm, Pu und Nd) in chloridhaltigen Medien bei 25°C;  $\beta^{(0)}_{ik}$ ,  $\beta^{(1)}_{ik}$ ,  $\lambda_{ik}$  und  $\theta_{ij}$  in [ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ],  $C^{\phi}_{ik}$  und  $\Psi_{ijk}$  in [ $\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$ ].

Binäre Pitzer Parameter			Ternäre Pitzer Parameter					Ref.
<i>i</i>	<i>k</i>	$\beta^{(0)}_{ik}$	$\beta^{(1)}_{ik}$	$C^{\phi}_{ik}$	<i>j</i>	$\theta_{ij}$	$\Psi_{ijk}$	
M <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.5856	5.60	- 0.016	Na <sup>+</sup>	0.10	0	[b]
MCl <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.593	3.15	- 0.006	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	0.20	0	[b]
					Na <sup>+</sup>	0	0	[b]
MCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.516	1.75	0.010	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	- 0.014	0	[b]
					Na <sup>+</sup>	0	0	[b]
M(OH) <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.055	1.81	0	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	- 0.196	0	[b]
					Na <sup>+</sup>	0	0	[d]
M(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	- 0.13	0	0	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	0	0.04	d.A..
					Na <sup>+</sup>	0	0	d.A.
M(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	0	0	0	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	0.29	0.07	d.A.
	Cl <sup>-</sup> /OH <sup>-</sup>	0	0	0	Cl <sup>-</sup>	0	0	d.A.
	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	0	0	0	Cl <sup>-</sup>	0	0	d.A. <sup>b)</sup>
Ca[M(OH) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.21	1.6 <sup>a)</sup>	0	Ca <sup>2+</sup>	0	0	d.A.
Ca <sub>2</sub> [M(OH) <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.70	4.3 <sup>a)</sup>	0	Ca <sup>2+</sup>	0	0	d.A.
Ca <sub>3</sub> [M(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.37	4.3 <sup>a)</sup>	0	Ca <sup>2+</sup>	0	0	d.A.
M(OH) <sub>3</sub> (aq)	Na <sup>+</sup>	$\lambda_{ik} = - 0.2$						[2]
		$\lambda_{ik} = 0$ für k = K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>						d.A. <sup>b)</sup>

Mit: [b] = [KOE/FAN1997], [d] = [NEC/FAN1998].

a) Festgesetzter Wert für den zugehörigen Ladungstyp, nach [GRE/PUI1997].

b) starke Wechselwirkung mit Ca<sup>2+</sup> wird als Bildung von ternären Ca-M(III)-OH-Komplexen dargestellt, die Wechselwirkung mit Mg<sup>2+</sup> ist nicht relevant (pH<sub>m</sub> < 9 in MgCl<sub>2</sub>-Lösungen).





Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 39 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

**Tab. 3.** Ion-Wechselwirkungskoeffizienten (SIT)  $\varepsilon_{ik}$  [ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] für M(III)-Spezies (M = Am, Cm, Pu und Nd) in chloridhaltigen Lösungen bei 25°C.

i	k	$\varepsilon_{ik}$ [ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]		i	k	$\varepsilon_{ik}$ [ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	
M <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.23 ± 0.02	[a]	M(OH) <sub>3</sub> (aq)	Cl <sup>-</sup> /OH <sup>-</sup>	0	d.A.
M(OH) <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	- 0.04 ± 0.07	[a]	M(OH) <sub>3</sub> (aq)	Na <sup>+</sup>	- 0.17 ± 0.10	d.A.
M(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	- 0.06 ± 0.08	d.A..	M(OH) <sub>3</sub> (aq)	K <sup>+</sup>	0	d.A.
Ca[M(OH) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.05 ± 0.04	[c]	M(OH) <sub>3</sub> (aq)	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	0 <sup>a)</sup>	d.A.
Ca <sub>2</sub> [M(OH) <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.29 ± 0.07	[c]	M(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	- 0.03 ± 0.05	d.A.
Ca <sub>3</sub> [M(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.00 ± 0.06	[c]	M(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	0 <sup>a)</sup>	d.A.

Mit: [a] = [GUI/FAN2003], [c] = [RAB/ALT2008].

a) starke Wechselwirkung mit Ca<sup>2+</sup> wird als Bildung von ternären Ca-M(III)-OH-Komplexen dargestellt, Wechselwirkung mit Mg<sup>2+</sup> ist nicht relevant (pH<sub>m</sub> < 9 in MgCl<sub>2</sub>-Lösungen).

Der Wert für  $\log^*\beta_{13}(\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})) = 26.2 \pm 0.5$  [GUI/FAN2003] aus der NEA-TDB basiert ausschließlich auf Löslichkeitsdaten für Am(OH)<sub>3</sub>(s) in alkalischen Lösungen niedriger Ionenstärke. Er wurde für diese Studie für Nd(OH)<sub>3</sub>(aq) angepasst. Die leicht erhöhte Löslichkeit bei pH<sub>c</sub> 10-14 in 5.0 M NaCl für Am(OH)<sub>3</sub>(s) und Nd(OH)<sub>3</sub>(s) verglichen mit Werten in niedriger Ionenstärke (siehe Abb. 1(b), 6-9) kann innerhalb eines pragmatischen Ansatzes mit der Einführung eines Wechselwirkungskoeffizienten für den neutralen M(OH)<sub>3</sub>(aq)-Komplexes,  $\lambda(\text{M}(\text{OH})_3(\text{aq}), \text{Na}^+) = 0.2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  [KOE/FAN1997] entsprechend dem SIT-Koeffizienten  $\varepsilon(\text{M}(\text{OH})_3(\text{aq}), \text{Na}^+) = 0.17 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  beschrieben werden. Die starke Streuung der gemessenen Americium- und Neodym-Konzentrationen und die Abwesenheit einer Cm(III)-Emissionsbande in alkalischen NaCl-Lösungen deuten eher auf die Bildung kleiner Polymere als auf einen monomeren M(OH)<sub>3</sub>(aq)-Komplex hin.

Die Bildungskonstante für den An(III)-Tetrahydroxokomplex wurde in dieser Studie anhand des Löslichkeitsanstiegs von gealtertem Am(OH)<sub>3</sub>(s) in 0 - 10 M KOH erhalten (siehe Abb. 1(b)) [VIT/TRA1991]. Der beobachtete Effekt wird gut mit  $\log^*\beta_{14} = 40.7 \pm 0.7$  und  $\varepsilon(\text{Am}(\text{OH})_4^-, \text{K}^+) = 0.03 \pm 0.05 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  oder äquivalent dazu mit dem Pitzer-Modell und den Parametern für die Wechselwirkung von Am(OH)<sub>3</sub>(aq) und Am(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> mit K<sup>+</sup> und/oder OH<sup>-</sup> gleich Null beschrieben. Es ist zu beachten, dass die KOH-Matrixlösungen, welche in [VIT/TRA1991] verwendet wurden, mit Ca(OH)<sub>2</sub>(s) gesättigt waren und demnach zwar geringe aber eindeutige Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen aufwiesen. Umgekehrt kann in alkalischen CaCl<sub>2</sub>-Lösungen mit sehr hohen Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen aber geringen OH<sup>-</sup>-Konzentrationen (pH<sub>c</sub> < 12) der Löslichkeitsanstieg von Nd(OH)<sub>3</sub>(s) konsistent mit den Daten für Ca[Am(OH)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, Ca<sub>2</sub>[Am(OH)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> und Ca<sub>3</sub>[Am(OH)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> aus den TRLFS-Messungen mit Cm(III) beschrieben wird. Es kann demnach nicht ausgeschlossen werden, dass der Löslichkeitsanstieg von Am(OH)<sub>3</sub>(s) in 3 - 10 M KOH von ternären Ca-Am(III)-OH-Komplexen verursacht wird. Jedoch wäre es sehr spekulativ dies mit der Einführung von Spezies wie Ca[Am(OH)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> oder Ca[Am(OH)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> und Pitzer-Parametern für die Wechselwirkung mit OH<sup>-</sup> bzw. K<sup>+</sup> zu beschreiben.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 40 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

### 2.7 FAZIT

Auf Basis neuer systematischer Löslichkeitsexperimente in Lösungen niedriger Ionenstärke bis zu konzentrierten NaCl-, MgCl<sub>2</sub>- und CaCl<sub>2</sub>-Lösungen wurden belastbare Daten zu Löslichkeitsbegrenzung, Hydrolyse und Speziation trivalenter Actiniden in aquatischen Systemen gewonnen, wie sie in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II im Falle von Wasserzutritt erwartet werden können. Die experimentellen Arbeiten und thermodynamischen Modelle sind auf 25°C bezogen, erlauben jedoch im Rahmen vernachlässigbarer Unsicherheiten auch belastbare Aussagen für die etwas höheren Temperaturen in der Schachanlage Asse II. Die verschiedenen Serien der Löslichkeitsexperimente wurden mit dem nicht-radioaktiven chemischen Analogon Neodym(III) durchgeführt, und anhand von zeitaufgelöster Cm(III)-Laserfluoreszenzspektrometrie (TRLFS) in ausgewählten Probensystemen insbesondere bei hoher Ionenstärke komplementiert. Die Auswertung der unterschiedlichen Experimentserien erlaubt sowohl die Identifikation chemischer Gleichgewichtsreaktionen und Spezies im Sinne der Ableitung eines belastbaren chemischen Modells als auch eine umfassende quantitative thermodynamische Modellbeschreibung. Das in dieser Arbeit abgeleitete thermodynamische Modell ist für NaCl- sowie MgCl<sub>2</sub>-Lösungen und erstmalig auch für konzentrierte CaCl<sub>2</sub>-reiche Systeme anwendbar. In alkalischen CaCl<sub>2</sub>-Lösungen wurde erstmalig das Auftreten ternärer Ca-An(III)-OH-Komplexe beobachtet, die in salinaren Systemen zu einer deutlichen Löslichkeitserhöhung relativ zu vergleichbar konzentrierten NaCl-Systemen führen. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit dem Löslichkeitsverhalten und dem Auftreten vergleichbarer Spezies tetravalenter und pentavalenter Actiniden. Im Rahmen der Untersuchungen wurden weiterhin Löslichkeitsdaten und ein aktualisiertes thermodynamisches Modell für den An(III)-Tetrahydroxokomplex abgeleitet und das entsprechende An(III)(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Stabilitätsfeld in NaCl-Lösungen stark eingegrenzt. Neben der Ermittlung robuster Löslichkeitsgrenzen geben die Arbeiten und insbesondere das abgeleitete thermodynamische Modell wichtige Impulse für das Verständnis und der quantitativen Beschreibung/Modellierung von Sorptionsprozessen in verschiedenen salinaren Lösungssystemen. Es ist zu bemerken, dass anhand der reproduzierbaren Löslichkeitsdaten von Nd(III) in den untersuchten Lösungen die Möglichkeit eröffnet wird, den Einfluss zusätzlicher Ligandensysteme (z.B. Carbonat oder andere anorganische bzw. organische Liganden) auf die An(III)-Löslichkeit, direkt über vergleichende Löslichkeitsuntersuchungen genauer einschätzen und ggf. thermodynamisch parametrisieren zu können.

Aufgrund der beschriebenen Arbeiten ist eine deutlich verbesserte und umfassende Beschreibung der Hydrolyse bzw. der wässrigen Speziation und des Löslichkeitsverhaltens trivalenter Actiniden in salinaren NaCl-, MgCl<sub>2</sub>- und CaCl<sub>2</sub>-Lösungen möglich. Dieses stellt Quelltermabschätzungen für trivalente Actiniden in hydrolysedominierten wässrigen salinaren Lösungen auf eine qualitativ neue und quantitativ grundlegend abgesicherte Basis. Das hier entwickelte thermodynamische Modell wurde in die deutsche thermodynamische Referenzdatenbasis THEREDA [THEREDA2016] implementiert und entsprechend der in THEREDA definierten Vorgehensweise im Rahmen wissenschaftlicher Fachveröffentlichungen publiziert [NEC/ALT2009].



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 41 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

### 3 EINFLUSS REDUZIERENDER BEDINGUNGEN AUF DIE LÖSLICHKEIT VON PLUTONIUM

#### 3.1 KURZFASSUNG

Im Rahmen der Untersuchungen soll die Chemie von Plutonium unter reduzierenden Bedingungen in aquatischen salinaren  $MgCl_2$ - und  $CaCl_2$ -Lösungen untersucht werden, wie sie in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II im Falle von Wasserzutritt erwartet werden können. Die Löslichkeit von  $Pu(IV)$ -Hydroxid wurde bei  $22 \pm 2^\circ C$  unter Ar-Atmosphäre in 0.25 und 3.5 M  $MgCl_2$ - ( $pH_c \approx 9$ ) und 3.5 M  $CaCl_2$ -Lösungen ( $pH_c = 11 - 12$ ) im Kontakt mit Eisenpulver untersucht. In alkalischen 3.5 - 4.0 M  $CaCl_2$ -Lösungen werden ternäre Ca-Pu-OH-Komplexe gebildet und die Löslichkeit von  $PuO_2 \cdot xH_2O(s)$  bei An- und Abwesenheit von Eisenpulver von ca.  $10^{-10}$  M bei  $pH_c = 11$  auf  $10^{-8} - 10^{-7}$  M bei  $pH_c = 12$  erhöht. Bei Anwesenheit von Eisen ist die wässrige Pu-Speziation bei  $pH_c < 10$  durch  $Pu(III)$  und bei  $pH_c > 10$  durch  $Pu(IV)$ -Komplexe dominiert. Unter redoxneutralen bis oxidierenden Bedingungen wird die wässrige Speziation durch  $Pu(V)$  dominiert mit signifikanten Anteilen von  $Pu(IV)$ -Komplexen bei  $pH_c > 10$ . Der Effekt von ternären Ca-( $Pu(III;IV;V)$ )-OH-Komplexen in alkalischer  $CaCl_2$ -Lösung kann durch Komplexstöchiometrien und experimentelle bzw. thermodynamische Daten für die chemischen Analoga der relevanten Oxidationsstufen ( $Cm(III)/Nd(III)$ ,  $Th(IV)$  und  $Np(V)$ ) beschrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde das Ion-Wechselwirkungsmodell von Pitzer angewendet um Aktivitätskoeffizienten zu berechnen. Die hier beschriebenen thermodynamischen Modelle wurden in die deutsche thermodynamische Referenzdatenbasis THEREDA [THEREDA2016] implementiert und entsprechend der in THEREDA definierten Vorgehensweise in [ALT/NEC2009] publiziert.

#### 3.2 EXPERIMENTELLES

##### 3.2.1 Chemikalien

Kristallines  $Mg(OH)_2$  (Reinheit = 99%) wurde von Fluka,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (p.a.),  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (p.a.),  $Ca(OH)_2$  (p.a.) und metallisches Eisenpulver (Korngröße 10  $\mu m$ , p.a.) von Merck erhalten.  $MgCl_2$ - und  $CaCl_2$ -Ausgangslösungen mit für die jeweiligen Lösungssysteme maximalen  $pH_c$ -Werten wurden durch Gleichgewichtseinstellung mit festem  $Mg(OH)_2(cr)$  und  $Ca(OH)_2(cr)$  hergestellt, wobei die Kontaktzeit jeweils ca. eine Woche betrug. In 3.5 M  $MgCl_2$ - und  $CaCl_2$ -Lösungen transformieren die Festphasen innerhalb weniger Tage in Hydroxychloride. Die festen Magnesium- oder Calcium-Hydroxide oder -Hydroxychloride wurden durch Zentrifugation von der  $pH_c$ -equilibrierten Lösung abgetrennt.  $CaCl_2$ -Matrixlösungen bei niedrigen  $pH_c$ -Werten wurden durch Verdünnen der entsprechenden  $CaCl_2$ -Lösung erhalten. Alle Lösungen wurden mit ultrapurem Wasser angesetzt; welches in einer Milli-Q-academic(Millipore)-Anlage aufgereinigt wurde und in dem der Sauerstoff vor Gebrauch durch Einleiten von Argon entfernt wurde.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 42 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

### 3.2.2 Festphasen- und Löslichkeitsmessungen

Die Zusammensetzung des verwendeten Plutoniums ist: 99.4 Gew.-%  $^{242}\text{Pu}$ , 0.58 Gew.-%  $^{239}\text{Pu}$ , 0.005 Gew.-%  $^{238}\text{Pu}$  und 0.005 Gew.-%  $^{241}\text{Pu}$ . Löslichkeitsuntersuchungen wurden aus der Untersättigung mit der vorher hergestellten  $\text{PuO}_{2+x}(\text{s,hyd})$ -Festphase entsprechend [NEC/ALT2007a], [NEC/ALT2007b] durchgeführt, welche ungefähr 0.5% oxidiertes Plutonium enthält. Im XRD wurden die Hauptpeaks von  $\text{PuO}_2(\text{cr})$  mit stark verbreiteten Banden identifiziert, wie für Actiniden-Festkörper mit kleiner Kristallitgröße typisch ist. Geeignete Mengen an Pu-Festphase wurden in 10-50 ml Matrixlösung suspendiert, welche zuvor mit 30 mg Fe-Pulver versetzt wurde. Die Proben wurden in Polyethylengefäßen angesetzt und bei  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem Ar-Handschuhkasten aufbewahrt. Nach Equilibrierungszeiten von 4–582 d ( $\text{MgCl}_2$ -Lösungen) bzw. 4–352 d ( $\text{CaCl}_2$ -Lösungen) wurden die Proben auf  $\text{H}^+$ - und Pu-Konzentrationen analysiert. Letztere wurde nach Ultrafiltration (Pall Life Sciences, 10 kD) durch Flüssigszintillation mit einem TriCarb 2500 TR/AB-Gerät (Canberra-Packard) mit einer von den Unterverdünnungsschritten und der Salzbeladung abhängigen Nachweisgrenze um  $10^{-10} \text{ M}$  gemessen.

### 3.2.3 Redoxbedingungen

Das Redoxpotential in Lösung kann als  $E_h$ -Wert, gemessen als Potential gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE), definiert werden oder analog zur  $\text{H}^+$ -Aktivität ( $\text{pH} = \log a_{\text{H}^+}$ ) als scheinbare Elektronen-Aktivität ( $\text{pe} = \log a_{\text{e}^-}$ ) aufgefasst werden. Bei  $25^\circ\text{C}$  ist die Beziehung zwischen  $\text{pe}$  und  $E_h$  entsprechend  $E_h = (RT/F) \ln a_{\text{e}^-}$  (in Volt) bzw.  $\text{pe} = 16.9 \cdot E_h$ .

Entsprechend der verbreiteten Herangehensweise werden Redoxgleichgewichte mittels geochemischen Modellierungen meisten anhand der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffpartialdrücke berechnet. Die Werte für  $p(\text{O}_2(\text{g}))$  und  $p(\text{H}_2(\text{g}))$ , berechnet aus den gemessenen Redoxpotentialen sind oftmals hypothetische Werte und dürfen nicht mit den realen Sauerstoff- oder Wasserstoffpartialdrücken im Lösungssystem verwechselt werden. Es ist somit im Kontext dieser Untersuchungen zielführender, die Redoxbedingungen als Funktion von  $(\text{pe} + \text{pH})$  [NEC/ALT2007a] zu definieren, mit  $a_w$  der thermodynamischen Wasseraktivität und

$$\begin{aligned}(\text{pe} + \text{pH}) &= -0.5 \log P(\text{H}_2(\text{g})) \\ &= 0.25 \log P(\text{O}_2(\text{g})) + 20.77 - 0.5 \log a_w\end{aligned}$$

bei Ionenstärke Null und  $25^\circ\text{C}$  [GUI/FAN2003]. Die obere und untere Stabilitätslinie von Wasser ( $p(\text{O}_2(\text{g})) = 1 \text{ bar}$  bzw.  $p(\text{H}_2(\text{g})) = 1 \text{ bar}$ ) entspricht  $(\text{pe} + \text{pH}) = 20.77$  bzw.  $(\text{pe} + \text{pH}) = 0$ . Die Korrosion von Eisen oder Stahlbehältern kann in komplexen metastabilen chemischen Systemen resultieren, die eine Mischung von verschiedenen Fe(II)- oder Fe(III)-Festphasen bzw. gemischtvalenten Fe(II-III)-Oxiden oder Fe(II-III)-Oxyhydroxiden enthalten. Wie in [NEC/ALT2007a] dargestellt, führen diese Prozesse zu Redoxbedingungen im Bereich  $(\text{pe} + \text{pH}) = 2 \pm 2$ .



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 43 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

### 3.2.4 pH und $E_h$ Messungen

Die  $H^+$ -Konzentrationen (molare Skala:  $pH_c = -\log c(H^+)$ ; molale Skala:  $pH_m = -\log m(H^+)$ ) wurden mit kombinierten pH-Elektroden (ROSS, Orion) bestimmt, welche zuvor mit pH-Standardpuffern (pH 1–10, Merck) kalibriert wurden. Die Werte von  $pH_c = pH_{exp} + A_c$  und  $pH_m = pH_{exp} + A_m$  wurden aus den experimentell direkt bestimmten  $pH_{exp}$ -Werten ermittelt, wobei  $A_c$  und  $A_m$  empirische Korrekturfaktoren auf molarer bzw. molaler Konzentrationskala sind. Details zur Methodik der  $pH_c$ - bzw.  $pH_m$ -Messung und Definition sind in früheren Veröffentlichungen des KIT-INE [ALT/NEC2008], [ALT/MET2003], in denen  $A_c$  und  $A_m$  als Funktion der  $NaCl$ -,  $MgCl_2$ - oder  $CaCl_2$ -Konzentrationen gegeben sind, beschrieben. Redoxpotentiale wurden mit einer kombinierten Pt- und  $Ag/AgCl$ -Referenzelektrode (Metrohm) gemessen und in  $E_h$ -Werte umgerechnet (Potential gegen Standardwasserstoffelektrode (SHE), erhalten durch Korrektur der Messwerte um das Potential der  $Ag/AgCl$ -Referenzelektrode). Die in den Lösungen im Kontakt mit Fe-Pulver gemessenen  $E_h$ -Werte lagen in den Bereichen von  $-290 \pm 60$  mV in 0.25 M  $MgCl_2$  ( $pH_c = 9,0$ ),  $-240 \pm 40$  mV in 3.5 M  $MgCl_2$  ( $pH_c = 8,8$ ), und  $-250$  bis  $-450$  mV in 3.5 M  $CaCl_2$  ( $pH_c = 11-12$ ). Eine Übersicht zur Problematik der Redoxmessung in wässrigen Lösungen ist im Rahmen des EU Projekts RECOSY erfolgt [ALT/GAO2010].

### 3.3 LÖSLICHKEIT VON PLUTONIUM(IV)OXID IN MAGNESIUM-CHLORID-LÖSUNGEN IM KONTAKT MIT FE-PULVER

Übereinstimmend mit den thermodynamischen Daten aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003] ist die Löslichkeit von Plutonium in wässrigen, metallisches Eisen enthaltenden Systemen durch wasserhaltiges Pu(IV)-Oxid,  $PuO_2 \cdot xH_2O(s)$ , kontrolliert, welches auch als amorphes Hydroxid  $Pu(OH)_4(am)$  oder Oxid  $PuO_2(am,hyd)$  formuliert werden kann. Nimmt man die einzig verfügbare experimentelle Löslichkeitskonstante mit  $\log K_{IVs,0}^{\circ}(Pu(OH)_3(s)) = 15.8 \pm 0,8$  an, welche von Felmy et al. [FEL/RAI1989] mit frisch gefälltem Pu(III)-Hydroxid bestimmt wurde, ist  $Pu(OH)_3(s)$  nur unter Redoxbedingungen von  $(pe + pH) < -0,4 \pm 1,0$  stabil [GUI/FAN2003], [NEC/ALT2007a], welche knapp außerhalb des Stabilitätsfelds von Wasser liegen. In Lösungen im Kontakt mit Eisenpulver, mit  $(pe + pH) \approx 2$ , sollte die Pu(III)-Konzentration im Gleichgewicht mit  $PuO_2 \cdot xH_2O(s)$  erwartungsgemäß 2.4 log-Einheiten niedriger als im Gleichgewicht mit  $Pu(OH)_3(s)$  sein [NEC/ALT2007a].

Die Pu(IV)-Konzentration im Gleichgewicht mit wasserhaltigem Pu(IV)-Oxid ist durch die Löslichkeitskonstante ( $\log K_{IVs,0}$ ) und durch die Bildungskonstante von  $Pu(OH)_4(aq)$  gegeben ( $\log[Pu(IV)] = \log K_{IVs,0} + \log \beta_4 = \log[Pu(OH)_4(aq)] = -10.8 \pm 0.7$  [GUI/FAN2003]). Andere Pu(IV)-Hydrolysespezies sind bei  $pH_c > 6$  vernachlässigbar [GUI/FAN2003], [RAI/HES1999], [NEC/KIM2001]. Zusätzlich führen die Auflösung von  $PuO_2 \cdot xH_2O(s)$  und das Redoxgleichgewicht zwischen  $Pu^{4+}$  und  $Pu^{3+}$  zu einer gut nachgewiesenen reduktiven Auflösungsreaktion [FUJ/YAM2002], [RAI/GOR2002]:



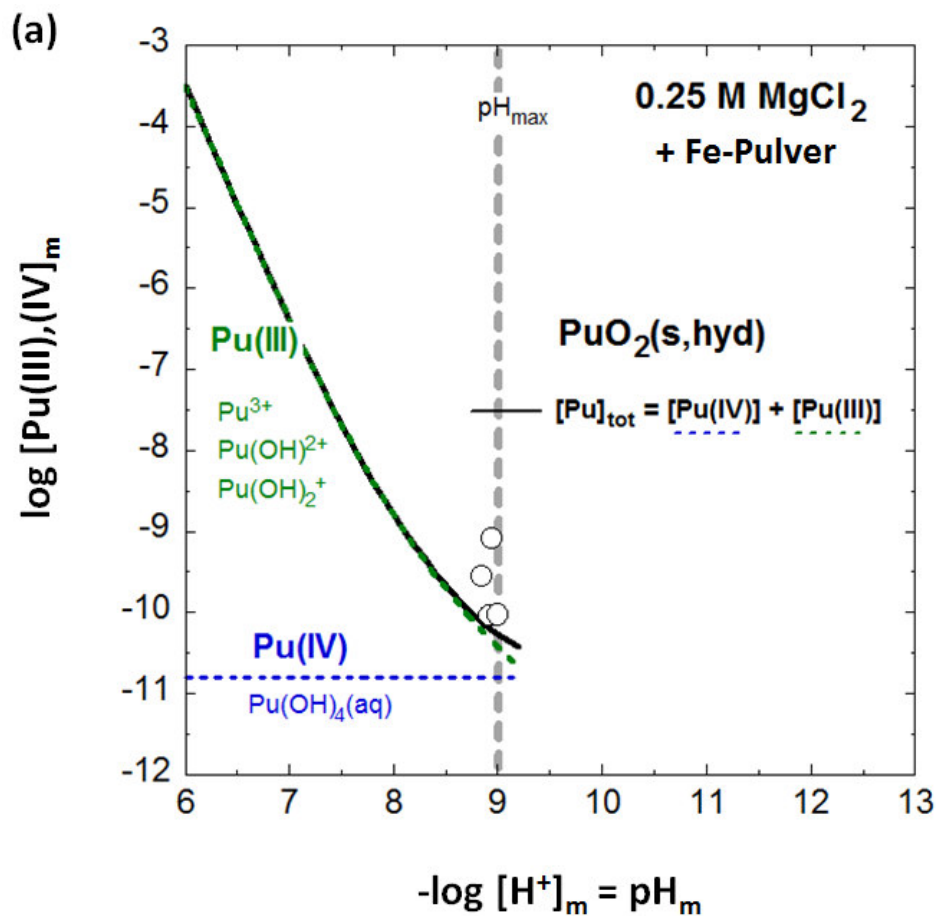
mit  $\log K_{IVs/III} = \log K_{IVs,0} - \log K_{III-IV}^{\circ} = (-2.33 \pm 0.52) - (-17.69 \pm 0.04) = 15.36 \pm 0.52$  [GUI/FAN2003], [NEC/ALT2007a]. Die  $Pu^{3+}$ -Konzentration im Gleichgewicht mit  $PuO_2 \cdot xH_2O(s)$ :



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 44 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

$$\log [\text{Pu}^{3+}] = \log^* K_{\text{IVs/III}} - \log \gamma_{\text{Pu(3+)}} - (2 + x) \log a_w - 3\text{pH} - (\text{pe} + \text{pH})$$

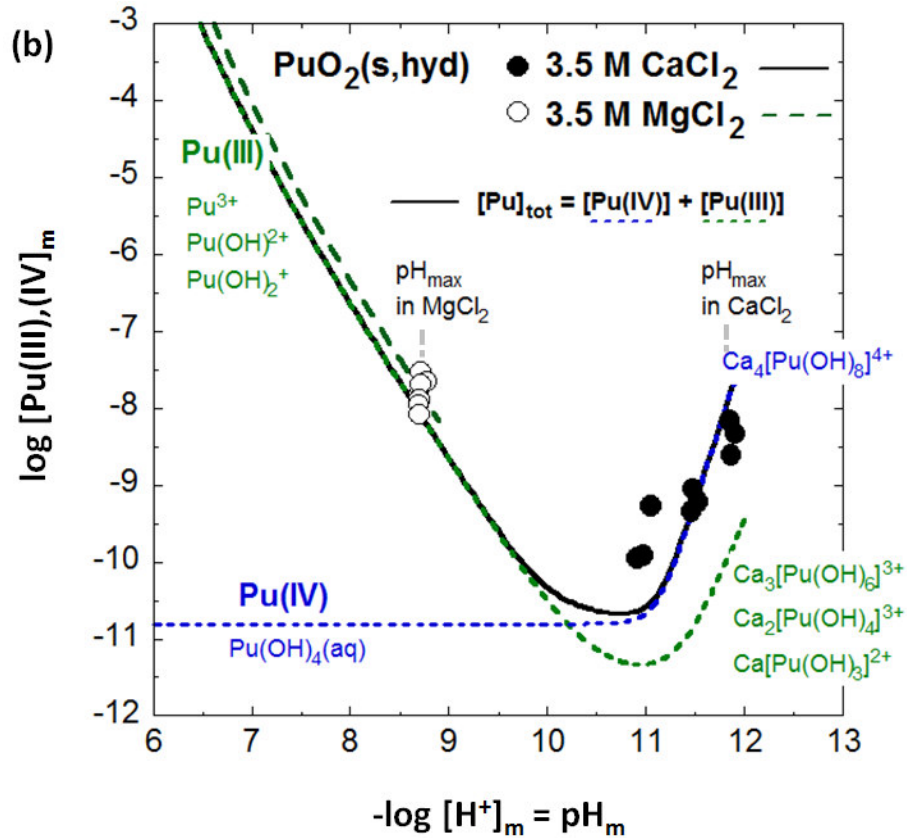
hängt von den Redoxbedingungen (pe + pH) ab. Die Pu(III)-Gesamtkonzentration ist durch die Summe von  $\text{Pu}^{3+}$  und seinen Hydroxidkomplexen  $\text{Pu}(\text{OH})_{n3-n}$  gegeben, welche aus den Hydrolysekonstanten  $\beta_n$  für die Reaktionen  $\text{Pu}^{3+} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_{n3-n} + n\text{H}^+$  (vergleiche Tab. 4 und 5) berechnet werden können.



**Abb. 11(a).** Löslichkeit von  $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  in 0.25 M  $\text{MgCl}_2$  in Kontakt mit Eisenpulver: Experimentelle Daten bei  $\text{pH}_m = 8.9$  (22°C, Ar-Atmosphäre) und Modellrechnungen. Die gepunkteten Linien bezeichnen Pu(III)- und Pu(IV)-Konzentrationen im Gleichgewicht mit  $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  bei  $(\text{pe} + \text{pH}) = 2$ ; Durchgezogene Linie:  $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = [\text{Pu}(\text{IV})] + [\text{Pu}(\text{III})]$ .



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 45 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 11(b).** Löslichkeit von  $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O(s)}$  in 3.5 M (3.86 m)  $\text{MgCl}_2$  in Kontakt mit Eisenpulver: Experimentelle Daten bei  $\text{pH}_m = 8.7$  ( $22^\circ\text{C}$ , Ar-Atmosphäre) und Modellrechnungen. Die gepunkteten Linien bezeichnen Pu(III)- und Pu(IV)-Konzentrationen im Gleichgewicht mit  $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O(s)}$  bei  $(\text{pe} + \text{pH}) = 2$ ; Durchgezogene Linie:  $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = [\text{Pu(IV)}] + [\text{Pu(III)}]$ .

Modellrechnungen für die Löslichkeit von wasserhaltigem Pu(IV)-Oxid sind in Abb. 11 dargestellt, jeweils zusammen mit den Löslichkeitsdaten in 0.25 M und 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen, welche mit  $\text{Mg(OH)}_2(\text{cr})$  und  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$  vorequilibriert wurden und Vergleichsdaten im  $\text{CaCl}_2$ -System. Die berechneten Pu(IV) - und Pu(III)-Konzentrationen für  $(\text{pe} + \text{pH}) = 2$  sind als gepunktete Linien gezeigt. Die gemessenen Plutoniumkonzentrationen (welche keine Abhängigkeit mit der Zeit zeigen) stimmen gut mit den Modellvorhersagen überein. Dieses ist bemerkenswert, insbesondere wenn man die Unsicherheiten der jeweiligen Modellrechnungen in Betracht zieht, die durch Unsicherheiten in den Gleichgewichtskonstanten und der Näherung  $(\text{pe} + \text{pH}) = 2$  für die Redoxkontrolle durch Fe-Pulver ungefähr  $\pm 1$  log-Einheit betragen:

$$\log [\text{Pu}] = -9.7 \pm 0.5 \text{ bei } \text{pH}_m = 8.9 \text{ in } 0.25 \text{ m } \text{MgCl}_2 / (\text{berechneter Wert: } \log [\text{Pu}]_{\text{tot}} = -10.1)$$

$$\log [\text{Pu}] = -7.8 \pm 0.3 \text{ bei } \text{pH}_m = 8.7 \text{ in } 3.86 \text{ m } \text{MgCl}_2 / (\text{berechneter Wert: } \log [\text{Pu}]_{\text{tot}} = -7.8)$$

Der Unterschied zwischen der Löslichkeit in 0.25 m und 3.86 m  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen von ca. 2 log-Einheiten basiert auf der Abhängigkeit der Pu(III)-Gleichgewichtskonstanten von der Ionenstärke.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 46 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

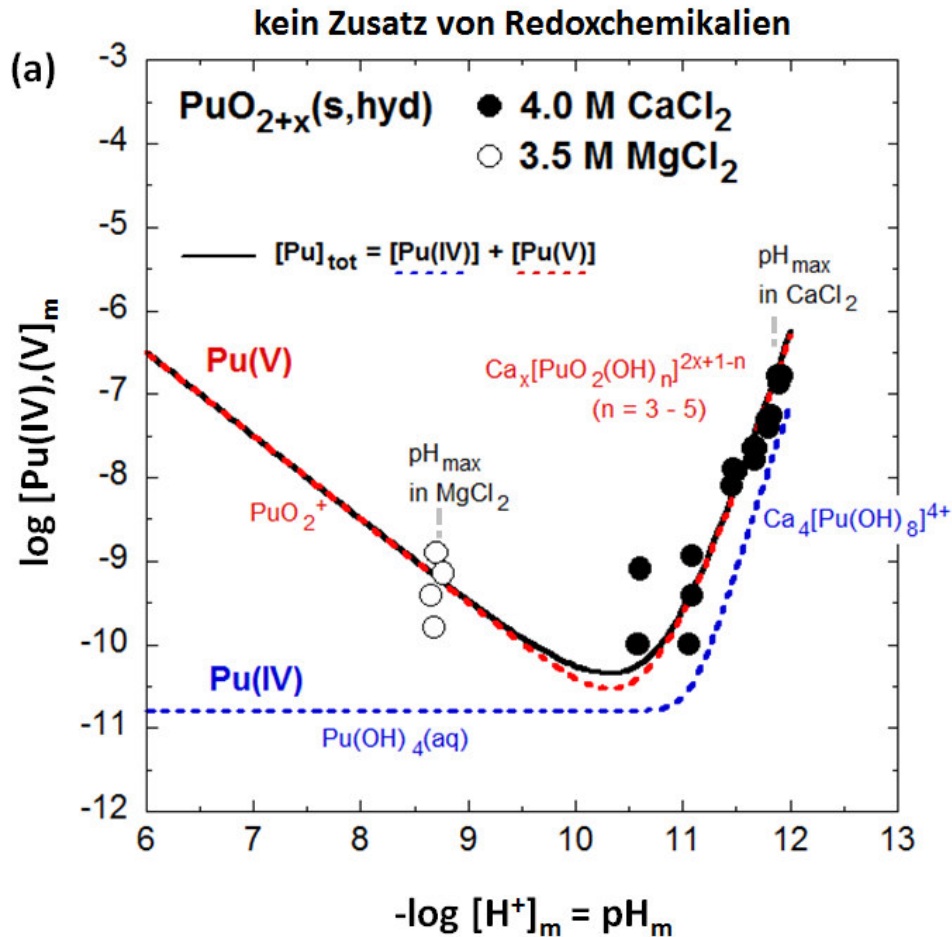
### 3.4 LÖSLICHKEIT VON PLUTONIUM(IV)OXID IN CALCIUMCHLORID-LÖSUNGEN BEI GEGENWART UND ABWESENHEIT VON FE PULVER

In Arbeiten des KIT-INE wurde die Löslichkeit von wässrigem Pu(IV)-Oxid, welches ungefähr 0.5% an oxidiertem Plutonium ( $\text{PuO}_{2+x}(\text{s,hyd})$ ) enthielt, unter Ar-Atmosphäre in Lösungen ohne reduzierende Chemikalien bei  $\text{pH}_c = 2-13$  in 0.1 M NaCl [NEC/ALT2007b] und bei  $\text{pH}_c = 8-12$  in 1.0, 2.0 und 4.0 M  $\text{CaCl}_2$  untersucht [ALT/NEC2008]. Radiolyseeffekte können für  $^{242}\text{Pu}$  aufgrund der sehr langen Halbwertszeit und entsprechend geringen spezifischen Aktivität in den vorliegenden Studien ausgeschlossen werden. Durch Radiolyse beeinträchtigte  $E_h$ -Werte in chloridhaltigen Salzlösungen sind erheblich höher. Das Redoxpotential in diesen  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen ohne Zusatz von Eisen war im Bereich von  $E_h = 0.1$  bis 0.3 V bei  $\text{pH}_c = 11-12$ ,  $(\text{pe} + \text{pH}) = 14 \pm 2$ . In Calcium-freien Lösungen bei  $\text{pH}_c = 9-13$  ist die Plutoniumkonzentration nach 1.5-2 nm Ultrafiltration im Bereich von  $10^{-10}$ - $10^{-9}$  M, wobei die dominanten Spezies  $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ ,  $\text{PuO}_2^+$ ,  $\text{PuO}_2\text{OH}(\text{aq})$  und  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2^-$  sind (siehe ausführliche Diskussion in [NEC/ALT2007b]). Bei  $\text{pH}_c = 11-12$  in 2.0 und 4.0 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung zeigt die Löslichkeit jedoch einen deutlichen Anstieg. Für die Proben mit der höchsten Pu-Konzentration von ungefähr  $10^{-7}$  M bei  $\text{pH}_c = 12$  in 4.0 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (Abb. 12(a)), wurden durch Flüssig-Flüssig-Extraktion Pu(IV)-Fraktionen von 20% - 40% der Plutoniumgesamtkonzentration  $[\text{Pu}]_{\text{tot}}$  gefunden. Aufgrund von Problemen in den Extraktionsexperimenten wurden diese Ergebnisse jedoch als fragwürdig betrachtet. Vierwertige Actinide zeigen für gewöhnlich ein vergleichbares chemisches Verhalten [GU/FAN2003]. Überträgt man die detailliert beschriebene Gleichgewichtsreaktion von Th(IV) in 0.2-4.5 M  $\text{CaCl}_2$  ( $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{s}) + 4\text{OH}^- + 4\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ca}_4[\text{Th}(\text{OH})_8]^{4+}$ ) und das SIT-Modell mit einem Wechselwirkungskoeffizienten von  $\epsilon(\text{Ca}_4[\text{Th}(\text{OH})_8]^{4+}, \text{Cl}^-) = -0.01 \pm 0.1 \text{ kg mol}^{-1}$  auf Pu(IV), werden die experimentellen Pu-Konzentrationen mit einem vorläufigen Wert (ein oberer Grenzwert welcher das mögliche Auftreten von Pu(V) vernachlässigt) von  $\log K_{s,(4,1,8)}^\circ = -2.0 \pm 0.5$  für die Reaktion von  $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{s}) + 4\text{OH}^- + 4\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ca}_4[\text{Pu}(\text{OH})_8]^{4+}$  sehr gut beschrieben.





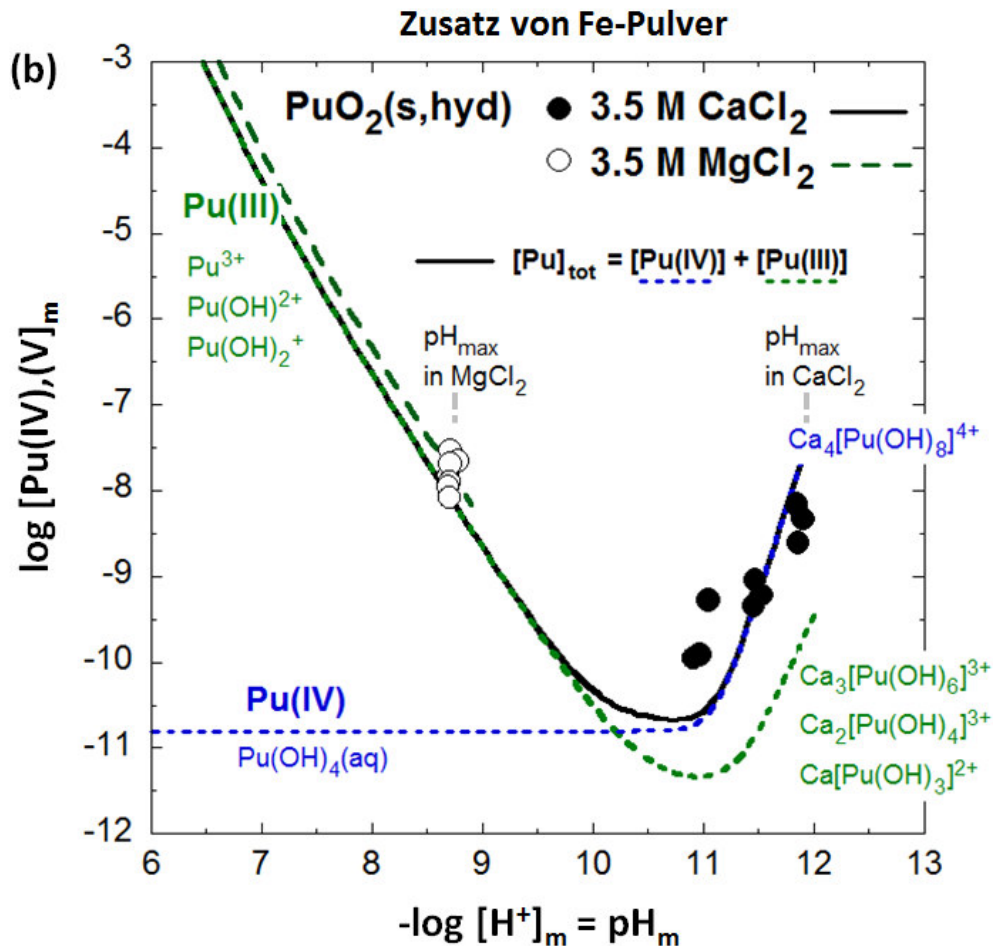
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 47 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017



**Abb. 12(a).** Löslichkeit von Pu(IV)-Oxyhydroxid in alkalischer 4.0 M (4.56 m)  $\text{CaCl}_2$ -Lösung und in 3.5 M (3.86 m)  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei  $\text{pH}_m = 8.7$  ( $22^\circ\text{C}$ , Ar-Atmosphäre) ohne Zugabe von reduzierenden Chemikalien (durchgezogene Linie:  $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = [\text{Pu(IV)}] + [\text{Pu(V)}]$ ), Die gepunkteten Linien bezeichnen die Konzentrationen von Pu(III), Pu(IV) und Pu(V), mit  $[\text{Pu(III)}] = [\text{Pu}^{3+}] + \sum [\text{Pu(OH)}_{n3-n}] + \sum [\text{Ca}_x[\text{Pu(OH)}_n]^{2x+3-n}]$  berechnet für  $(\text{pe} + \text{pH}) = 2$ ,  $[\text{Pu(IV)}] = [\text{Pu(OH)}_4(\text{aq})] + [\text{Ca}_4[\text{Pu(OH)}_8]^{4+}]$  und  $[\text{Pu(V)}] = [\text{PuO}_2^+] + \sum [\text{PuO}_2(\text{OH})_{n1-n}]$ . Gleichgewichtskonstanten und Ion-Wechselwirkungsparameter für die Berechnungen aus Tab. 4 und 5.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 48 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 12(b).** Löslichkeit von Pu(IV)-Oxyhydroxid in alkalischer 3.5 M (3.91 m)  $\text{CaCl}_2$ -Lösung und in 3.5 M (3.86 m)  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei  $\text{pH}_m = 8.7$  ( $22^\circ\text{C}$ , Ar-Atmosphäre) bei Anwesenheit von Eisenpulver (durchgezogene Linie:  $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = [\text{Pu(IV)}] + [\text{Pu(III)}]$ ). Die gepunkteten Linien bezeichnen die Konzentrationen von Pu(III), Pu(IV) und Pu(V), mit  $[\text{Pu(III)}] = [\text{Pu}^{3+}] + \sum [\text{Pu(OH)}_{n-3-n}] + \sum [\text{Ca}_x[\text{Pu(OH)}_n]^{2x+3-n}]$  berechnet für  $(\text{pe} + \text{pH}) = 2$ ,  $[\text{Pu(IV)}] = [\text{Pu(OH)}_4(\text{aq})] + [\text{Ca}_4[\text{Pu(OH)}_8]^{4+}]$  und  $[\text{Pu(V)}] = [\text{PuO}_2^+] + \sum [\text{PuO}_2(\text{OH})_{n1-n}]$ . Gleichgewichtskonstanten und Ion-Wechselwirkungsparameter für die Berechnungen aus Tab. 4 und 5.

In 3.5 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung ohne Zusatz von Fe-Pulver (Abb. 12(b)) ist das Maximum der Plutoniumkonzentration ungefähr bei  $10^{-8}$  M, eine Größenordnung unter den Werten in 4.0 M  $\text{CaCl}_2$  ohne Zugabe eines Reduktionsmittels. Die höheren  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationen in 4.0 M (4.56 m) im Vergleich zu 3.5 M (3.91 m) haben praktisch keinen Effekt auf die Konzentration an  $\text{Ca}_4[\text{Pu(OH)}_8]^{4+}$  (weniger als 0.1 log-Einheit, übereinstimmend mit dem analogen Th(IV)-Komplex [ALT/NEC2008]). Da die aktuelle Studie mit einer zuvor präparierten Festphase durchgeführt wurde und die Proben über ein Jahr analysiert wurden, können Alterungs- oder Transformationsprozesse der Plutonium-Festphase, welche ebenfalls eine Verringerung der Löslichkeit verursachen können, nicht ausgeschlossen werden. In der Abwesenheit von

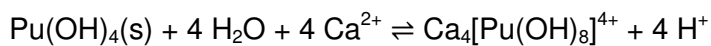


Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 49 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

Reduktionsmitteln stellen Pu(V)-Spezies vermutlich den Hauptanteil an  $[\text{Pu}]_{\text{tot}}$  dar. Dies wird durch die Modellrechnung in Abb. 12(a) gestützt, welche auf Daten für Np(V) in 4.5 M (5.26 m)  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen basiert [RUN/ALT2008]. Die Löslichkeit von  $\text{CaNpO}_2(\text{OH})_3(\text{s,hyd})$  und die Absorptionsspektren bei  $\text{pH}_m = 10-12$  deuten auf die Bildung von Np(V)-Komplexen mit 3-5 Hydroxidliganden hin. Diese Spezies sind höchstwahrscheinlich ternäre Komplexe  $(\text{Ca}_x[\text{NpO}_2(\text{OH})_n]^{2x+1-n})$  mit in [RUN/ALT2008] noch nicht im Detail bekannten Stöchiometrien, welche jedoch unlängst in [FEL2013] eindeutig geklärt werden konnten. Basierend auf diesen Betrachtungen wird der Effekt von ternären Ca-Pu(V)-OH-Komplexen auf die Pu(V)-Konzentration im Gleichgewicht mit  $\text{PuO}_{2+x}(\text{s,hyd})$  abgeschätzt. In der Gegenwart von Fe-Pulver (Abb. 12(b)), sind Pu(V)-Komplexe vernachlässigbar und die Plutoniumgesamtkonzentration  $[\text{Pu}]_{\text{tot}}$  ist dementsprechend niedriger. Unter der Voraussetzung, dass in 4.56 m  $\text{CaCl}_2$ -Lösung ohne Zusatz von Fe-Pulver tetravalentes [Pu(IV)] ungefähr 30% der  $[\text{Pu}]_{\text{tot}}$  bei  $\text{pH}_m = 11.8-11.9$  beträgt, sind die zwei Datenreihen in Gegenwart und Abwesenheit von Fe-Pulver in guter Übereinstimmung. In der gegenwärtigen Arbeit wurde die Pu(IV) Konzentration für die Reaktion



durch Verwendung der Ion-Wechselwirkungsgleichungen von Pitzer [PIT1991] berechnet (vergleiche Tab. 4 und Tab. 5). Die Ion-Wechselwirkungsparameter wurden aus den umfangreichen Daten für Th(IV) in 0.20; 0.51; 1.02; 2.11; und 5.26 m  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen abgeleitet [ALT/NEC2008]. Die neu bewerteten Gleichgewichtskonstanten bei  $I = 0$  für den Komplex  $\text{Ca}_4[\text{An}(\text{OH})_8]^{4+}$  sind  $\log^*K^{\circ}_{s,(4,1,8)} = -55.0 \pm 0.3$  für Th(IV) und  $-59.5 \pm 0.5$  für Pu(IV).

In alkalischen  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen ohne Reduktionsmittel und  $(\text{pe} + \text{pH}) = 14 \pm 2$  spielen Pu(III) Spezies keine Rolle. In Gegenwart von Fe-Pulver  $(\text{pe} + \text{pH}) \approx 2$  kann jedoch ein möglicher löslichkeitserhöhender Effekt, welcher durch ternäre Ca-Pu(III)-OH-Komplexe verursacht wird, nicht ausgeschlossen werden. Da die Bildungskonstanten für analoge Komplexe von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit ähnlichen Ionenradien für gewöhnlich in derselben Größenordnung sind [GUI/FAN2003], werden die Gleichgewichtskonstanten der Cm(III)-Komplexe  $\text{Ca}[\text{Cm}(\text{OH})_3]^{2+}$ ,  $\text{Ca}[\text{Cm}(\text{OH})_4]^{3+}$  und  $\text{Ca}_3[\text{Cm}(\text{OH})_6]^{3+}$  als Analoga benutzt, um den Anstieg der Pu(III)-Konzentration bei  $\text{pH}_m > 11$  in 3.5 M (3.91 M)  $\text{CaCl}_2$ -Lösung abzuschätzen. Da die berechnete Pu(III)-Konzentration erheblich unter den experimentellen  $[\text{Pu}]_{\text{tot}}$ -Werten liegt (Abb. 12(b)) muss der Anstieg der Löslichkeit bei  $\text{pH}_m > 11$  durch eine Ca-Pu(IV)-OH-Spezies verursacht werden.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 50 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

### 3.5 PITZER-MODELL ZUR BERECHNUNG DER PLUTONIUM LÖBICHKEITEN IN CHLORIDLÖSUNGEN IM KONTAKT MIT METALLISCHEM EISENPULVER

Die in diesem Arbeitspaket dargestellten Rechnungen basieren auf den in Tab. 4 und Tab. 5 aufgeführten Gleichgewichtskonstanten und Modellparametern. Um Fehler bei der Modellierung von konzentrierten Salzlösungen zu vermeiden, bei denen die Wasseraktivität ( $\log a_w$ ) nicht vernachlässigt werden kann, darf das Hydratationswasser des Pu(IV)-Oxyhydroxids in den Reaktionsgleichungen nicht vernachlässigt werden. Für  $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  kann  $x \approx 2$  entsprechend der analogen Oxyhydroxide von Th(IV) oder Tc(IV) angenommen werden. Deshalb wird der von NEA-TDB ([LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003]) verwendete Ausdruck  $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$  in Tab. 4 durch  $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$  mit einer Elementzusammensetzung entsprechend  $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  ersetzt. Kolloidale Pu(IV)-Polymere, die in unfiltrierten Lösungen auf einem Konzentrationsniveau von  $\log [\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{coll}} = -8.3 \pm 1.0$  [NEC/ALT2007] vorhanden sind, werden in den Rechnungen nicht berücksichtigt, da sämtlichen experimentellen Daten nach 10 kD-Ultrafiltration, d.h. nach Abtrennung kolloidaler Spezies, gewonnen wurden.

Die Ion-Wechselwirkungsparameter (Pitzer) in Tab. 5 für wässrige Plutoniumspezies werden in Kombination mit den Parametern für  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  Ionen entsprechend Harvie et al. [HAR/MOL1984] verwendet. Unter Annahme des bekannten Prinzips, dass Ion-Wechselwirkungsparameter für analoge Spezies von Nd(III), Am(III), Pu(III) und Cm(III) gleich gesetzt werden können [GUI/FAN2003], [FEL/RAI1989], [KOE/FAN1997], [NEC/FAN1998], werden die Parameter für Pu(III)-Spezies aus den chemisch analogen bekannten An(III)-Daten im System An(III)-Na-Mg-Ca-Cl-H<sub>2</sub>O [NEC/ALT2009], [PIT1991], [KOE/FAN1997], [NEC/FAN1998] verwendet. Dieses Prinzip gilt auch für An(IV)-Komplexe [GUI/FAN2003], [RAI/HES1999], [NEC/KIM2001]. Die Pitzer-Parameter für den Komplex  $\text{Ca}_4[\text{An}(\text{OH})_8]^{4+}$  (An = Th und Pu) werden aus den bekannten Daten für den Th(IV)-Komplex in 0.20, 0.51, 1.02, 2.11 und 5.26 m  $\text{CaCl}_2$  [ALT/NEC2008] abgeleitet. Die für  $\text{PuO}_{2+x}(\text{s,hyd})$  in 4.56 m  $\text{CaCl}_2$ -Lösung berechneten Pu-Konzentrationen (Tab. 12(a)),  $[\text{Pu}(\text{V})] = [\text{PuO}_2^+] + \sum [\text{PuO}_2(\text{OH})_n^{1-n}]$ , werden auf Basis der konditionellen Np(V)-Hydrolysekonstanten in 5.26 m  $\text{CaCl}_2$  ( $\log^* \beta_n^{\text{c}}(\text{NpO}_2(\text{OH})_n^{1-n})^{\text{c}} = -10.9, -21.0, -31.7, -42.5$  und  $-53.9$  für  $n = 1 - 5$  [RUN/ALT2008]) und  $\log^* K_{s,0}(\text{PuO}_{2.5} \text{ in } \text{PuO}_{2+x}(\text{s,hyd})) = -0.5$ , durchgeführt. Diese Löslichkeitskonstante entspricht innerhalb der Unsicherheiten dem Wert für  $\log^* K_{s,0} = 0.0 \pm 0.8$  abgeleitet in [NEC/ALT2007b]. Eine umfassende Beschreibung der Np(V)-Löslichkeit in  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen ist unlängst erhältlich in [FEL2013].



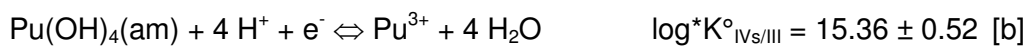
Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

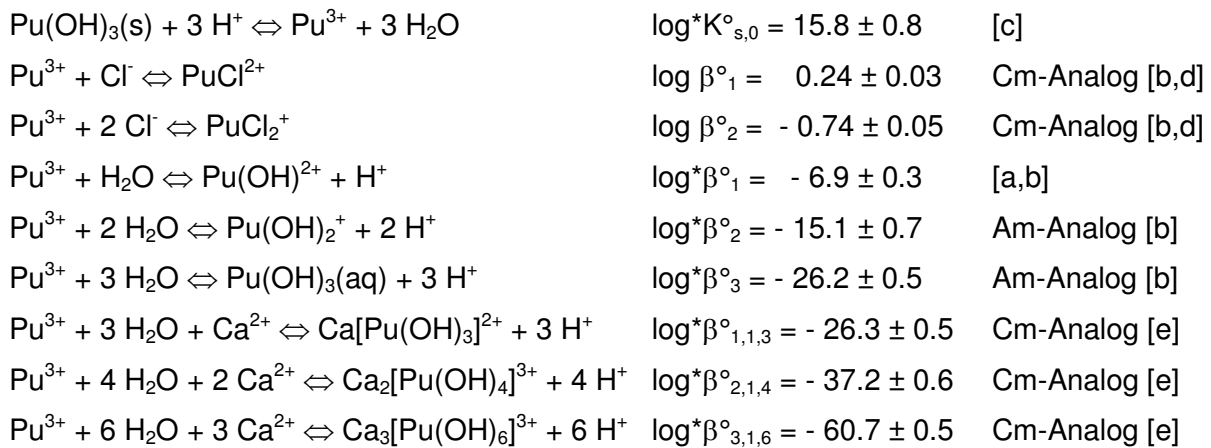
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 51 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

**Tab. 4.** Gleichgewichtskonstanten  $\log K^\circ$  für Pu(III) und Pu(IV) bei  $I = 0$  und  $25^\circ\text{C}$ .

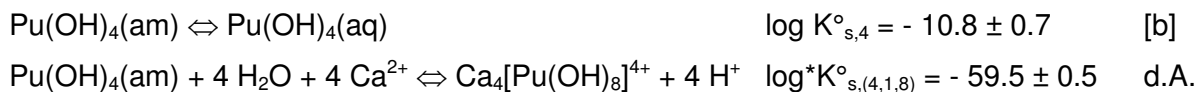
### Redoxgleichgewichte



### Löslichkeits- und Hydrolysegleichgewichte von Pu(III)



### Löslichkeitsgleichgewichte von Pu(IV)-Oxyhydroxiden



[a] = [LEM/FUG2001], [b] = [GUI/FAN2003], [c] = [FEL/RAI1989], [d] = [KOE/FAN1997], [e] = [RAB/ALT2008]



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 52 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

**Tab. 5.** Ion-Wechselwirkungsparameter (Pitzer) für An(III)- und An(IV)-Spezies in chloridhaltigen Lösungen bei 25°C (in Kombination mit dem HMW-Datensatz für das System der Ozeanischen Salze [HAR/MOL1984]).

<i>i</i>	<i>k</i>	Binäre Parameter			Ternäre Parameter			Ref.
		$\beta_{ik}^{(0)}$	$\beta_{ik}^{(1)}$	$C_{ik}^{\phi}$	<i>j</i>	$\theta_{ij}$	$\Psi_{ijk}$	
An <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.5856	5.60	- 0.016	Na <sup>+</sup>	0.10	0	[d]
					Ca <sup>2+</sup> (Mg <sup>2+</sup> ) <sup>a)</sup>	0.20	0	[d]
AnCl <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.593	3.15	- 0.006	Na <sup>+</sup>	0	0	[d]
					Ca <sup>2+</sup> (Mg <sup>2+</sup> ) <sup>a)</sup>	- 0.014	0	[d]
AnCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.516	1.75	0.010	Na <sup>+</sup>	0	0	[d]
					Ca <sup>2+</sup> (Mg <sup>2+</sup> ) <sup>a)</sup>	- 0.196	0	[d]
AnOH <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.055	1.81	0	Na <sup>+</sup>	0	0	[f]
					Ca <sup>2+</sup> (Mg <sup>2+</sup> ) <sup>a)</sup>	0	0.04	[g]
An(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	- 0.13	0	0	Na <sup>+</sup>	0	0	[g]
					Ca <sup>2+</sup> (Mg <sup>2+</sup> ) <sup>a)</sup>	0.29	0.07	[g]
Ca[An(OH) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.21	1.6	0	Ca <sup>2+</sup>	0	0	[g]
Ca <sub>2</sub> [An(OH) <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.70	4.3	0	Ca <sup>2+</sup>	0	0	[g]
Ca <sub>3</sub> [An(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.37	4.3	0	Ca <sup>2+</sup>	0	0	[g]
Ca <sub>4</sub> [An(OH) <sub>8</sub> ] <sup>4+</sup>	Cl <sup>-</sup>	0.58	8.9	0.07	Ca <sup>2+</sup>	0	0	d.A.
<i>n</i>	<i>k</i>	$\lambda_{nk}$						
An(OH) <sub>3</sub> (aq)	Cl <sup>-</sup>	0						[g]
	Na <sup>+</sup>	- 0.2						[g]
	Ca <sup>2+</sup> (Mg <sup>2+</sup> ) <sup>x)</sup>	0 <sup>y)</sup>						[g]
An(OH) <sub>4</sub> (aq)	Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	0						

[d] = [KOE/FAN1997], [f] = [NEC/FAN1998], [g] = [NEC/ALT2009],

x) Wechselwirkungsparameter mit Mg<sup>2+</sup> sind denen mit Ca<sup>2+</sup> gleichgesetzt.

y) Starke Wechselwirkung mit Ca<sup>2+</sup> muss im Sinne einer Komplexbildungsreaktion entsprechend Ca-An(III)-OH formuliert werden.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 53 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

### 3.6 FAZIT

In den untersuchten salinaren  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Systemen unter Redoxbedingungen die durch korrodierendes Eisen kontrolliert werden, kann die Löslichkeit von  $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ,  $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = [\text{Pu}(\text{IV})] + [\text{Pu}(\text{III})]$  sowie die wässrige Plutoniumspeziation gut durch die Gleichgewichtskonstanten in Tab. 4, das Ion-Wechselwirkungsmodell in Tab. 5 und die Näherung  $(\text{pe} + \text{pH}) = 2$  für Redoxbedingungen in neutraler und alkalischer Lösung im Kontakt mit Fe-Pulver berechnet werden. Hierdurch steht ein thermodynamisches Modell zu Verfügung, welches die thermodynamische Berechnung von Pu-Löslichkeiten und Pu-Speziation unter potentiell vergleichbaren hochsalinaren geochemischen Randbedingungen im Fall eines Wasserzutritts in Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II ermöglicht. Bei  $\text{pH}_m < 10$  ist die Pu(III)-Gleichgewichtskonzentration bei gleichem  $\text{pH}_m$  in 4 M  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Lösung ungefähr zwei log-Einheiten größer als in Lösungen mit niedriger Ionenstärke ( $I < 1 \text{ mol kg}^{-1}$ ). Dieser Ionenstärkeeffekt wurde auch für frisch gefälltes  $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$  in Lösungen mit niedriger Ionenstärke und in NaCl- und  $\text{MgCl}_2$ -dominierten Salzlösungen, die für die WIPP typische Bedingungen abbilden, mit Zusatz von Fe-Pulver beobachtet [FEL/RAI1989]. In  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen, bei denen  $\text{pH}_m$  auf Werte um 9 begrenzt ist, und  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen bei  $\text{pH}_m < 10$  wird die Plutoniumgesamtkonzentration durch wässrige Pu(III)-Spezies dominiert. Bei  $\text{pH}_m > 10$  wird  $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$  ( $\log [\text{Pu}(\text{IV})] = -10.8 \pm 0.7$ ) dominant; bei  $\text{pH}_m > 11$  in 4-5 m  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen wird der ternäre Ca-Pu(IV)-OH-Komplex  $\text{Ca}_4[\text{Pu}(\text{OH})_8]^{4+}$  gebildet und die Löslichkeit steigt bei maximalen  $\text{pH}_m$ -Werten von 11.8-11.9 auf  $\log [\text{Pu}(\text{IV})] = -7.8 \pm 0.5$  an. In Abwesenheit von Eisen und anderen Reduktionsmitteln wird die wässrige Speziation in den untersuchten Lösungen durch Pu(V)-Komplexe dominiert.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 54 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

## 4 EINFLUSS VON GELÖSTEM ANORGANISCHEN KOHLENSTOFF AUF DIE LÖSLICHKEIT DREIWERTIGER ACTINIDEN

### 4.1 AUFABENSTELLUNG

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten soll eine Einschätzung des Einflusses von gelöstem Carbonat auf die Americium- und Plutoniumspeziation und insbesondere die Am- und Pu-Löslichkeit in  $MgCl_2$ -Systemen erfolgen (Carbonateffekt). Die Carbonatchemie in Magnesiumchloridlösungen wird durch die Ausfällung verschiedener Magnesium-Hydroxocarbonatfestphasen, die außerdem noch zusätzlich Chlorid einbauen können, bestimmt. Hierdurch wird die freie Carbonatkonzentration in Lösung, also die Konzentration des Carbonats, welches potentiell mit vorhandenen Actiniden Komplexierungsreaktionen eingehen kann, deutlich beschränkt. Im Rahmen der hier beauftragten Arbeiten ist es nicht vorgesehen, zu einer verbesserten Beschreibung der Carbonatchemie in  $MgCl_2$ -Lösungen zu kommen. Für das bessere Verständnis der Löslichkeitsexperimente werden jedoch Aspekte der Carbonatchemie diskutiert. In den hier dargestellten Experimenten werden Magnesium-Hydroxocarbonat-Festphasen verwendet, um realitätsnahe Carbonatkonzentrationen in den salinaren  $MgCl_2$ -Lösungen einzustellen. Diese Festphasen kontrollieren sowohl die Carbonatkonzentration als auch den  $pH_c$ -Wert in Lösung. Entsprechend können unterschiedliche Festphasen potentiell unterschiedliche Gleichgewichts- $pH_c$ -Werte einstellen. Im Rahmen des NEA-TDB wurde für Lösungen niedriger Ionenstärke die Carbonatkomplexierung von Actiniden detailliert evaluiert [GUI/FAN2003].

Die Arbeiten umfassen Untersuchungen mit Americium(III), Neodym(III), sowie Plutonium, welches unter reduzierenden Bedingungen als drei- oder vierwertiges Plutonium vorliegen kann und unter diesen Bedingungen eine ausgeprägte Redoxchemie besitzt. Während die Arbeiten zu Am(III) und Nd(III) in einem gemeinsamen Kapitel zusammen beschrieben und diskutiert werden, sind die Arbeiten mit Plutonium in einem separatem Unterkapitel dargestellt. Entsprechend der Vorgehensweise von THEREDA wurden Teile der Arbeiten in [ALT/GEC2011] publiziert.

### 4.2 LÖSLICHKEIT VON DREIWERTIGEN ACTINIDEN IN CARBONATFREIER UND MAGNESIUM-HYDROXOCARBONAT GESÄTTIGTER MAGNESIUMCHLORID LÖSUNG

Löslichkeitsexperimente mit Neodym wurden unter starker Variation der Ionenstärke durchgeführt um systematische Einflüsse der Ionenstärke bzw. der  $MgCl_2$ -Konzentration auf das Löslichkeitsverhalten näher einschätzen zu können. Die  $pH_c$ -Werte sind hierbei durch die jeweilige  $Mg-OH-CO_3$ -Festphase definiert. Zu den Experimenten mit Neodym komplementäre Experimente mit Americium wurden zur Bestätigung des analogen chemischen Verhaltens lediglich in 3.5 M  $MgCl_2$ -Lösung durchgeführt. Auf eine Variation der  $MgCl_2$ -Konzentration wurde hier bewusst verzichtet.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 55 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

### 4.2.1 Experimentelles und Probenpräparation im Carbonatsystem

Die Ansetzung der Löslichkeitsexperimente erfolgte durch die Ausfällung der Magnesium-Hydroxocarbonat-Festphasen aus der Übersättigung durch Zugabe von 0.05 m  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zu ca. 100 ml der verschiedenen (0.25, 1.0, 2.5, 3.5 M)  $\text{MgCl}_2$ -Systeme. Die frisch angesetzten Proben wurden ca. 2 Wochen vorequilibriumiert um eine Kontrolle der Carbonat-Konzentration in Lösung durch ausgesprochen kurzzeitstabile Festphasen und eine hiermit korrelierte starke kurzzeitige Änderung im  $\text{pH}_c$ -Wert oder der Carbonat-Konzentration ausschließen zu können.

Die Entwicklung der Mg-Hydroxocarbonat-Festphasen in den Löslichkeitsexperimenten mit Neodym wurde als Funktion der Zeit (16 d, 38 d, 79 d, 99 d, >1 a) anhand von XRD-Diffraktogrammen untersucht. Hierbei wurden sowohl separat angesetzte Parallelproben und Bodenkörper aus Neodym-Löslichkeitsmessungen analysiert. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Dichte, konnten die in den Proben vorhandenen Mg-Hydroxocarbonat-Festphasen und Neodym-Bodenkörper leicht durch Sedimentation voneinander abgetrennt und separat analysiert werden. Auf die Analyse löslichkeitsbestimmender Mg-Hydroxocarbonat-Festphasen in den Americiumexperimenten wurde angesichts der starken Radioaktivität dieser Proben verzichtet.

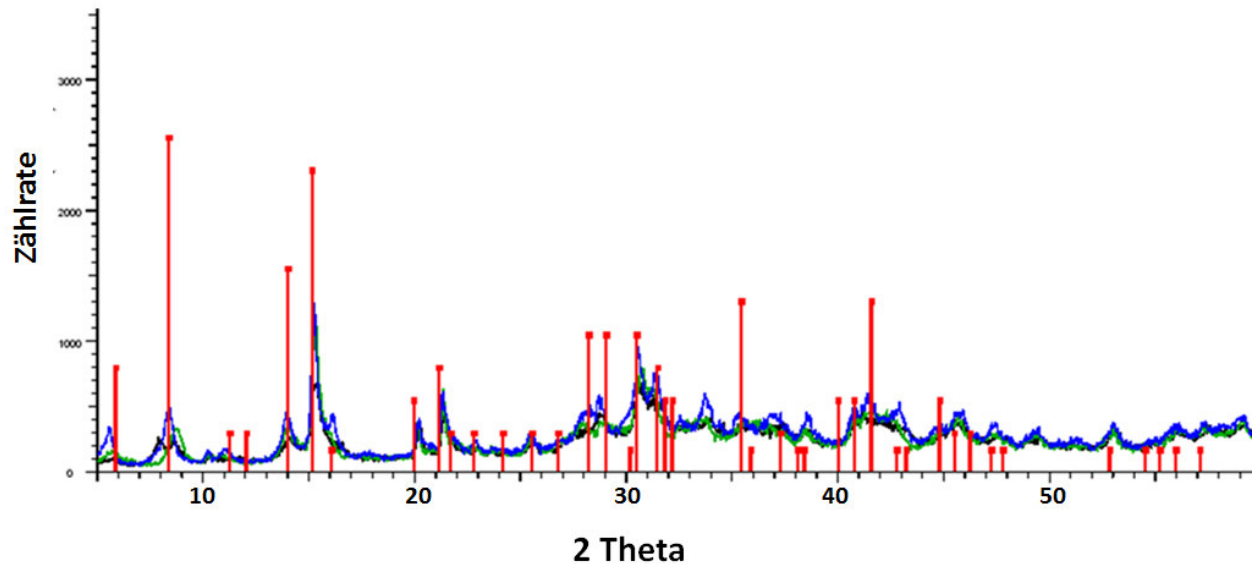
In Experimenten bis zu 2.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung wurden nach bis zu dreimonatiger Equilibrierungszeit Hinweise auf die Existenz von stöchiometrisch zu dem bekannten Hydromagnesit sehr ähnlichen Dypingit gefunden. Bei höherer  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration (3.5 M) konnte über den gesamten Experimentzeitraum von über einem Jahr eindeutig Chlorartinit identifiziert werden. Da die Kontrolle der Carbonatkonzentration und des  $\text{pH}_c$ -Wertes in den Neodym- und Americium-Löslichkeitsexperimenten von diesen Festphasen bestimmt wurden, sollen die Substanzen hier kurz diskutiert werden. Es soll hier ebenfalls erwähnt werden, dass die Stöchiometrie (insbesondere das Mg/Carbonat-Verhältnis in den Festphasen) dieser Phasen eine direkte Relevanz für die Einschätzung der Carbonatbegrenzung im betrachteten aquatischen System haben kann.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 56 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



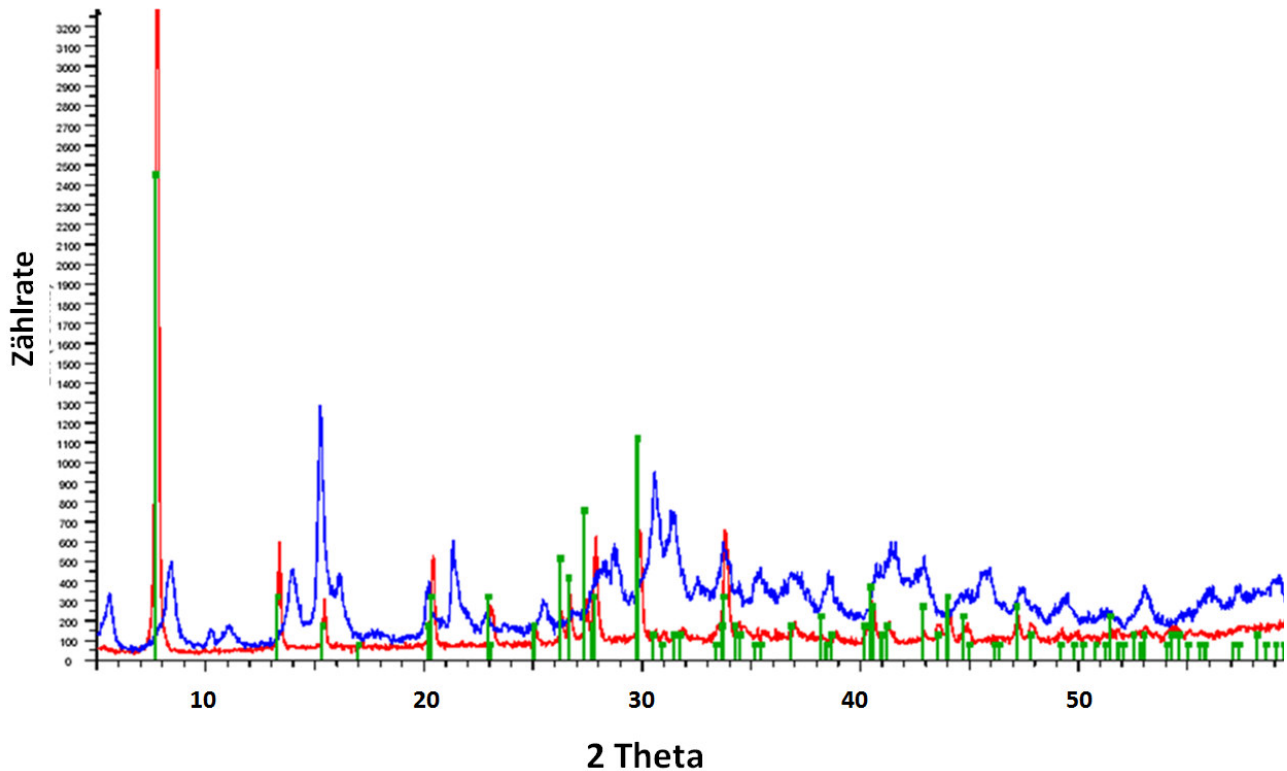
**Abb. 13.** Analyse der Magnesium-Festphase in Löslichkeitsexperimenten mit Neodym in 0.25 (schwarze Linie), 1.0 (grüne Linie) und 2.5 M (blaue Linie)  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die XRD-Reflexe liefern Hinweise auf das Vorliegen von Dypingit (rote Linien, JCPDS Referenz, file 23-1218).



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium


Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 57 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 14.** Analyse der Magnesium-Festphase in Löslichkeitsexperimenten mit Neodym in 2.5 M (blaue Linie) und 3.5 M (rote Linie)  $\text{MgCl}_2$ -Lösung im Vergleich mit einem Referenzspektrum für Chlorartinit (grüne Linie, JCPDS file 07-0278). Während die Phase in 2.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung dem in Abb.13 gezeigten Dypingit zuzuordnen ist, entsprechen die Reflexe des Mg-Bodenkörpers in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$  auch nach etwa einem Jahr eindeutig Chlorartinit.

Zum Ansetzen der Löslichkeitsexperimente wurden die vorequilibrierten Lösungen mit ca. 5-10 mg  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ -Bodenkörper versetzt. Die Präparation der eingesetzten Nd-Bodenkörper erfolgte wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Im Falle der Experimente mit Americium wurden kleine Mengen einer sauren, konzentrierten Am(III)-Ausgangslösung mit den vorequilibrierten Proben kontaktiert. Die über die Am-Ausgangslösung eingebrachten Protonen werden von der vorhandenen Mg-Hydroxocarbonat-Festphase gepuffert, eine relevante Änderung der  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen erfolgt angesichts der eingesetzten Mengenverhältnisse nicht. Um mögliche Einflüsse von Radiolyse auf die Experimente mit Americium einschätzen zu können, wurde feinpulvriges Eisenpulver (analog Kapitel 3.2.1) eingesetzt. Aufgrund der hohen Radioaktivität der Americiumproben wurden die Proben in Ar-Boxen unter Bleiabschirmung gehandhabt.

In den Löslichkeitsexperimenten wurden in verschiedenen Zeiträumen die  $\text{pH}_c$ -Werte, sowie nach 10 kD-Ultrafiltration die Nd-Konzentrationen mittels ICP-MS gemessen. Die Löslichkeitsexperimente mit Americium wurden ebenfalls hinsichtlich des  $\text{pH}_c$ -Werts analysiert, zudem wurde die Am-Konzentration durch Gammaskopie bestimmt.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von  Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 58 von 82	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017	

Nach Beendigung der Löslichkeitsexperimente wurden ausgewählte Nd-Bodenkörper mittels XRD analysiert. Die Abtrennung der ebenfalls vorhandenen Mg-Hydroxocarbonat-Festphasen erfolgte wie oben beschrieben über Sedimentation. Sämtliche aufgenommene XRD liefern ausschließlich Reflexe des ursprünglich eingesetzten  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ -Bodenkörpers.

## 4.2.2 Untersuchungen mit Nd und Am

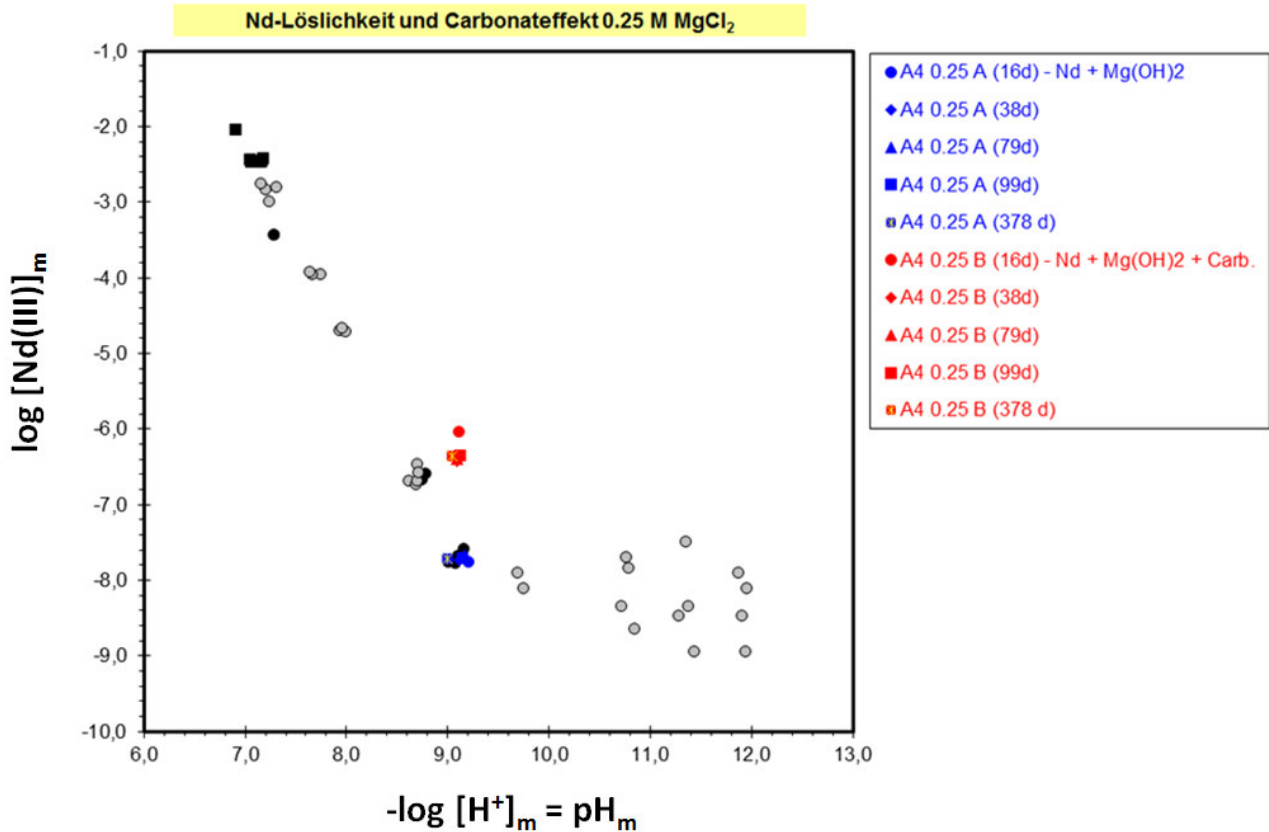
### Löslichkeitsexperimente mit Nd(III) und Am(III)

Die Interpretation der Löslichkeitsexperimente und die Einschätzung eines Carbonateffekts erfolgt im Wesentlichen durch den Vergleich von Löslichkeitsexperimenten in carbonatfreien und carbonathaltigen Systemen. Hier werden die im ersten Arbeitspaket dieses Auftrags (Kapitel 2) durchgeführten umfangreichen Löslichkeitsexperimente mit Neodym aus der Untersättigung verwendet. Wie in den unten dargestellten Arbeiten ersichtlich wird und in neueren Arbeiten des INE zum Borat- [HIN/ALT2015], [HIN2015] oder Nitrateinflusses [HER/GAO2015], [HER2015] auf die Neodymlöslichkeit in salinaren Systemen eindeutig bestätigt wurde, ist die von INE verwendete Präparation des verwendeten Neodymhydroxid  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ -Bodenkörpers ausgesprochen reproduzierbar, sodass durch die spezifischen Eigenschaften des Neodymbodenkörpers keine Unsicherheiten beim Vergleich von Löslichkeitsdaten bedingt sind.

In Abb. 15 sind Löslichkeitsexperimente in 0.25 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung gezeigt. Über einen Zeitraum von einem Jahr liegen die neuen Messdaten im carbonatfreien System exakt auf den in Kapitel 2 bestimmten Vergleichsdaten zur Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 0.25 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Dieses bestätigt die reproduzierbare Präparation des eingesetzten Nd-Bodenkörpers. Verglichen mit diesen Daten im carbonatfreien System zeigen die gemessenen Nd-Konzentrationen im carbonathaltigen System eine deutliche Löslichkeitserhöhung. Die Werte bleiben zwischen 1 und 12 Monaten sehr konstant und liegen in etwa eine Größenordnung oberhalb der Referenzwerte im carbonatfreien System. Dieser Löslichkeitsanstieg kann mit einer Carbonatkomplexierung des Neodym und somit einer zusätzlichen Mobilisierung von Nd in die wässrige Phase erklärt werden.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 59 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 15.** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 0.25 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die schwarzen Quadrate und die grauen Kreise stellen Referenzmessungen im carbonatfreien  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -System der gleichen Ionenstärke dar (aus Kapitel 2, [NEC/ALT2009]). Blaue Symbole kennzeichnen neue Löslichkeitsmessungen im carbonatfreien System; Rote Symbole sind Löslichkeitsdaten für Nd(III) in carbonathaltiger Lösung.

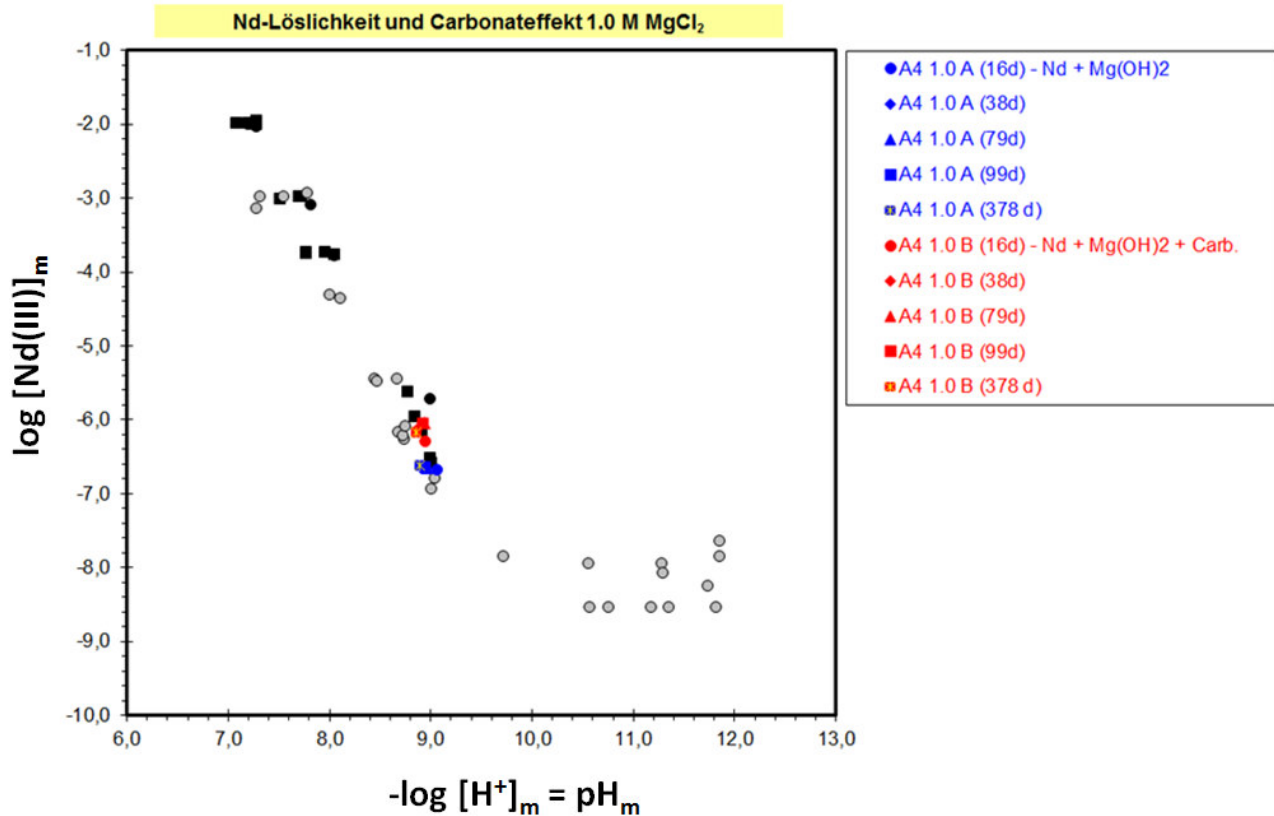
Die Löslichkeitsmessungen in 1.0 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung (Abb. 16) entsprechen stark dem in 0.25 M  $\text{MgCl}_2$  gefundenem Verhalten. Während die Löslichkeitsdaten tendenziell aufgrund von Ionenstärkeeffekten etwas höher liegen als in 0.25 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung, erfolgt hier erneut ein signifikanter Anstieg der Nd-Löslichkeit im carbonathaltigem System von ca. einer halben Größenordnung, was mit einer Carbonatkomplexierung des Neodyms erklärt werden kann.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 60 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 16.** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 1.0 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die schwarzen Quadrate und die grauen Kreise stellen Referenzmessungen im carbonatfreien  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -System der gleichen Ionenstärke dar (aus Kapitel 2, [NEC/ALT2009]). Blaue Symbole kennzeichnen neue Löslichkeitsmessungen im carbonatfreien System; Rote Symbole sind Löslichkeitsdaten für Nd(III) im carbonathaltigen System.

Die Löslichkeitsdaten in 2.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung (Abb. 17) zeigen im carbonathaltigen System ein von den oben diskutierten Untersuchungen bei niedrigerer Ionenstärke stark abweichendes Verhalten. Während die Vergleichsmessungen in carbonatfreier Lösung perfekt den vorhandenen Referenzdaten aus Kapitel 2 (bzw. [NEC/ALT2009]) entsprechen, ist die Löslichkeit im carbonathaltigen System bei gleichzeitiger Verschiebung des Gleichgewichts  $\text{pH}_c$ -Werts deutlich niedriger. Extrapoliert man die Löslichkeit der Referenzkonzentration im carbonatfreien System auf den Gleichgewichts  $\text{pH}_c$ -Wert im Carbonatsystem (d.h. auf  $\text{pH}_c = -\log [\text{H}^+] = 8.5$ ) ist die Löslichkeit um ca. eine Größenordnung abgesenkt. Dieses kann ausschließlich durch eine Veränderung des löslichkeitsbestimmenden Nd-Bodenkörpers erklärt werden. XRD-Messungen nach 3 Monaten liefern keine Hinweise auf das Vorliegen einer makroskopischen kristallinen Neodym-Alterationsphase. Jedoch ist der Effekt eines „Coatings“ von löslichkeitsbestimmenden Festphasen bekannt und unlängst von INE erneut im Rahmen von Löslichkeitsexperimenten mit Nd(III) im Boratsystem diskutiert worden [HIN/ALT2015], [HIN2015]. Während die Bulk-Phase hier erhalten blieb und im Fall kristalliner Substanzen die gemessenen XRD-Spektren bestimmt, wird die Konzentration von aquatischen Spezies in Lösung durch eine alterierte Oberflächenschicht

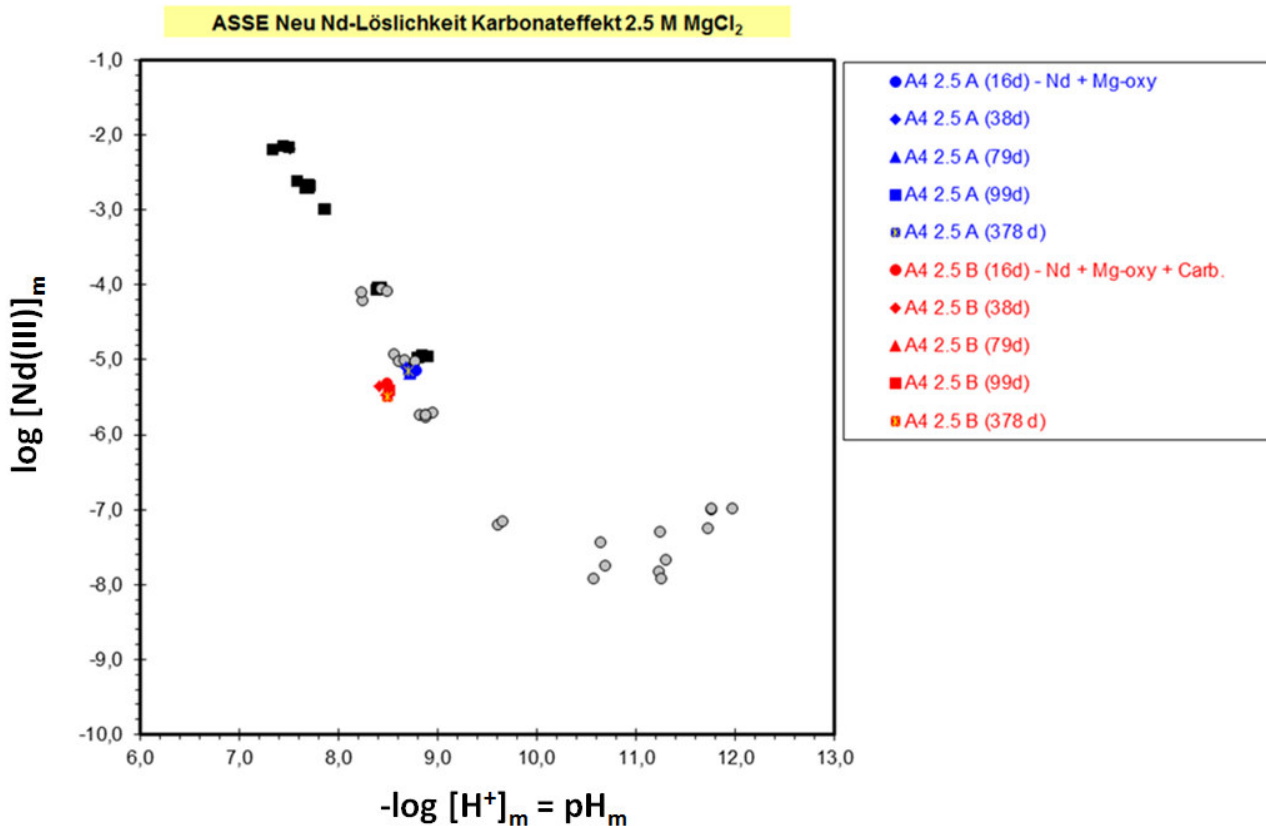


Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 61 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

bestimmt. Im Falle der hier vorgestellten Experimente ist entsprechend dieser Einschätzung eindeutig anzunehmen, dass es unter den gewählten Bedingungen zur Ausbildung einer carbonat- und potentiell Mg-haltigen Oberflächenschicht auf dem kristallinen  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  kommt. Die Identität dieser Festphase konnte im Rahmen der beauftragten Arbeiten nicht geklärt werden.



**Abb. 17.** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 2.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die schwarzen Quadrate und die grauen Kreise stellen Referenzmessungen im carbonatfreien  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -System der gleichen Ionenstärke dar (aus Kapitel 2, [NEC/ALT2009]). Blaue Symbole kennzeichnen neue Löslichkeitsmessungen im carbonatfreien System; Rote Symbole sind Löslichkeitsdaten für Nd(III) im carbonathaltigen System.

Die Untersuchungen zur Neodymlöslichkeit in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung (Abb. 18), die hinsichtlich Lösungszusammensetzung und Ionenstärke potentiellen Lösungen entsprechen, wie sie in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II erwartet werden können, zeigen ein ähnliches Bild wie in 2.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die Vergleichsmessungen im carbonatfreien System entsprechen erneut den aus Kapitel 2 (bzw. [NEC/ALT2009]) vorhandenen Referenzmessungen. Die Proben im carbonathaltigem System sind um ca. eine  $\text{pH}_c$ -Einheit zu schwächer alkalischen Bedingungen in den Bereich  $\text{pH}_c = 8.0$  verschoben. Die Neodymkonzentration in den carbonathaltigen Lösungen befindet sich ca. 2 Größenordnungen unterhalb der in dem carbonatfreien Referenzsystem bei diesem  $\text{pH}_c$ -Wert erwarteten Konzentration. Wie oben diskutiert, ist dieser Effekt mit einer

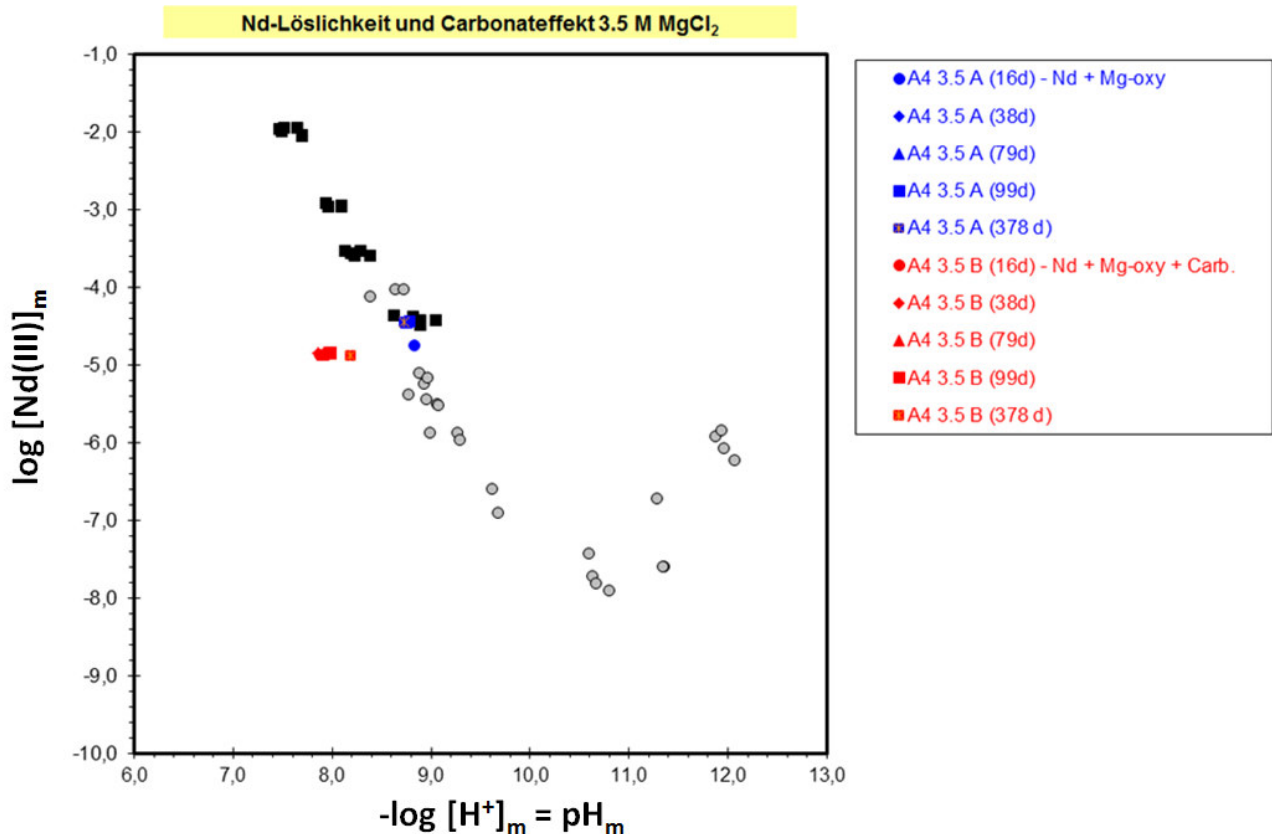


Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 62 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

Festphasentransformation des ursprünglich eingesetzten  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  zu erklären, wobei es erneut innerhalb des Betrachtungszeitraums nicht zur Ausbildung einer kristallinen Alterationsphase kam, sondern die Nd-Löslichkeit durch eine carbonathaltige und potentiell Mg-haltige Oberflächenschicht (Coating) bestimmt wird.



**Abb. 18.** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$  in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die schwarzen Quadrate und die grauen Kreise stellen Referenzmessungen im carbonatfreien  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -System der gleichen Ionenstärke dar (aus Kapitel 2, [NEC/ALT2009]). Blaue Symbole kennzeichnen neue Löslichkeitsmessungen im carbonatfreien System; Rote Symbole sind Löslichkeitsdaten für Nd(III) im carbonathaltigen System.

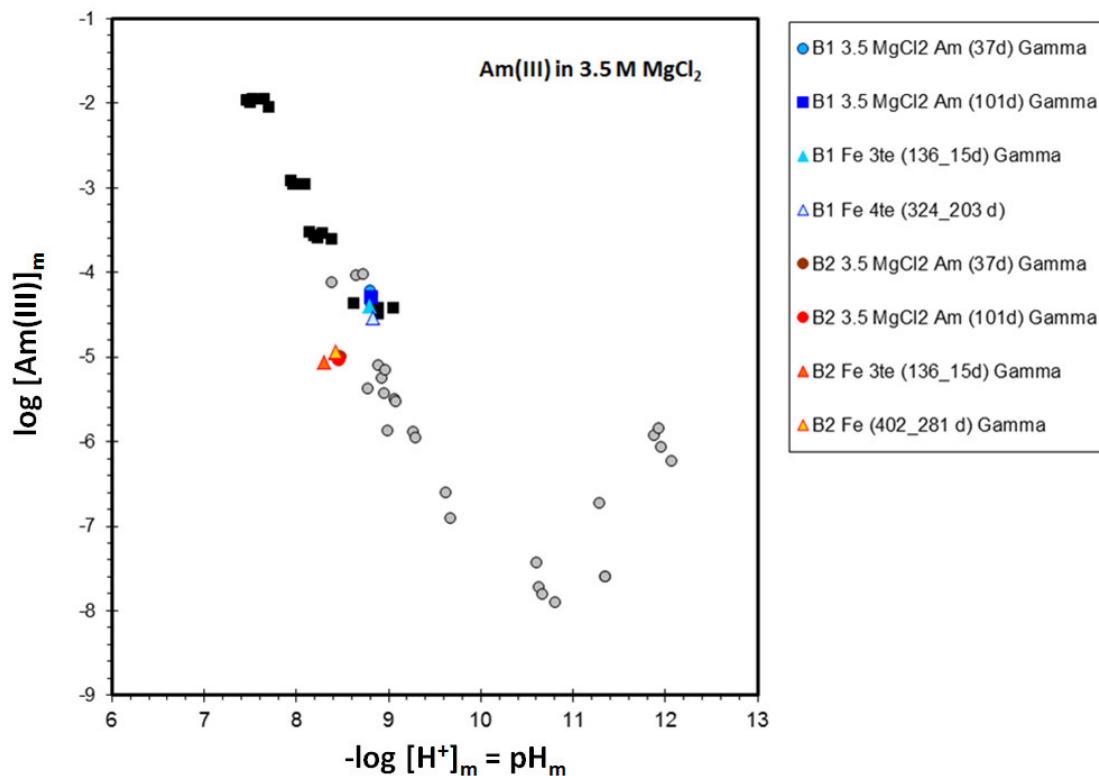




Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 63 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

## Löslichkeitsuntersuchungen mit Am(III)

Zur Überprüfung der Messungen mit Nd(III) wurden ausgewählte Messungen mit dem Actinid Americium(III) durchgeführt. Wie in Abb. 19 gezeigt, entsprechen die experimentellen Löslichkeitsdaten im carbonatfreien System, hier in blauen Symbolen dargestellt, genau den aus Kapitel 2 (bzw. [NEC/ALT2009]) vorhandenen Referenzmessungen im carbonatfreien Nd-System. Die chemische Analogie zwischen Nd(III) und Am(III) wird dadurch erneut bestätigt, ebenfalls die Eignung von Löslichkeitsexperimenten mit dem nicht-radioaktivem Analogon Neodym zur experimentellen Bestätigung des Verhaltens von dreiwertigem Americium. Es ist ebenfalls klar ersichtlich, dass auch das Verhalten in carbonathaltigen Lösungen denen des Neodyms entspricht. Es erfolgt auch hier eine signifikante Änderung des  $\text{pH}_c$ -Werts, bei deutlicher Verminderung der Löslichkeit bei diesem  $\text{pH}_c$ -Wert, relativ zum carbonatfreien Referenzsystem.



**Abb. 19.** Löslichkeit von Am(III) in 3.5 M MgCl<sub>2</sub>-Lösung. Die schwarzen Quadrate und die grauen Kreise stellen Referenzmessungen mit Neodym im carbonatfreien MgCl<sub>2</sub>- bzw. CaCl<sub>2</sub>-System der gleichen Ionenstärke dar (aus Kapitel 2, [NEC/ALT2009]). Blaue Punkte sind Am(III)-Löslichkeitsdaten im carbonatfreien System; Rote Symbole stellen Am(III)-Löslichkeitsdaten im carbonathaltigen System dar. Details zu den untersuchten Proben und Messungen sind im Text beschrieben.

Da das verwendete Americium eine hohe Radioaktivität besitzt und es unter gewissen Umständen in salinaren Lösungen potentiell zu radiolytisch erzeugten fünfwertigen Americium-Oxidationsstufen kommen kann, wurden die Proben nach 121 Tagen mit Eisenpulver versetzt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 64 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

Durch die Zugabe von metallischem Eisenpulver (entsprechend Kapitel 3) werden in den Proben deutlich reduzierende Bedingungen eingestellt. Da die gemessenen Am-Konzentrationen vor und nach Zugabe des Eisens im Rahmen der Messgenauigkeit identisch sind, kann ein Einfluss von Radiolyseeffekten auf die Löslichkeitsmessungen im Americium-System ausgeschlossen werden. Die Daten zeigen ebenfalls, dass es unter den gegebenen Bedingungen mit einem vergleichsweise hohen Am-Inventar nicht zu einer löslichkeitserniedrigenden Sorption an dem zugegebenen Eisen bzw. dessen hier nicht näher bestimmten sekundären Korrosionsphasen kommt. Es soll hier betont werden, dass dieses Verhalten eine Eigenheit von Löslichkeitsexperimenten ist, da hier das Radionuklidinventar aufgrund des makroskopisch vorhandenen Actiniden-Bodenkörpers derart hoch ist, dass sämtliche Sorptionsplätze der Eisenphasen abgesättigt werden können und trotzdem noch genügend Americium im System vorhanden ist, um die bekannten Löslichkeitsgleichgewichte zwischen Actiniden-Festphase und wässrigen Spezies zu ermöglichen. Dementsprechend ergeben die durchgeführten Experimente korrekte Löslichkeitsdaten, welche die maximale Konzentration an Americium darstellen, die unter den jeweils gegebenen Bedingungen in die wässrige Phase mobilisiert werden kann.

### Cm(III)-Laserfluoreszenzspektroskopie

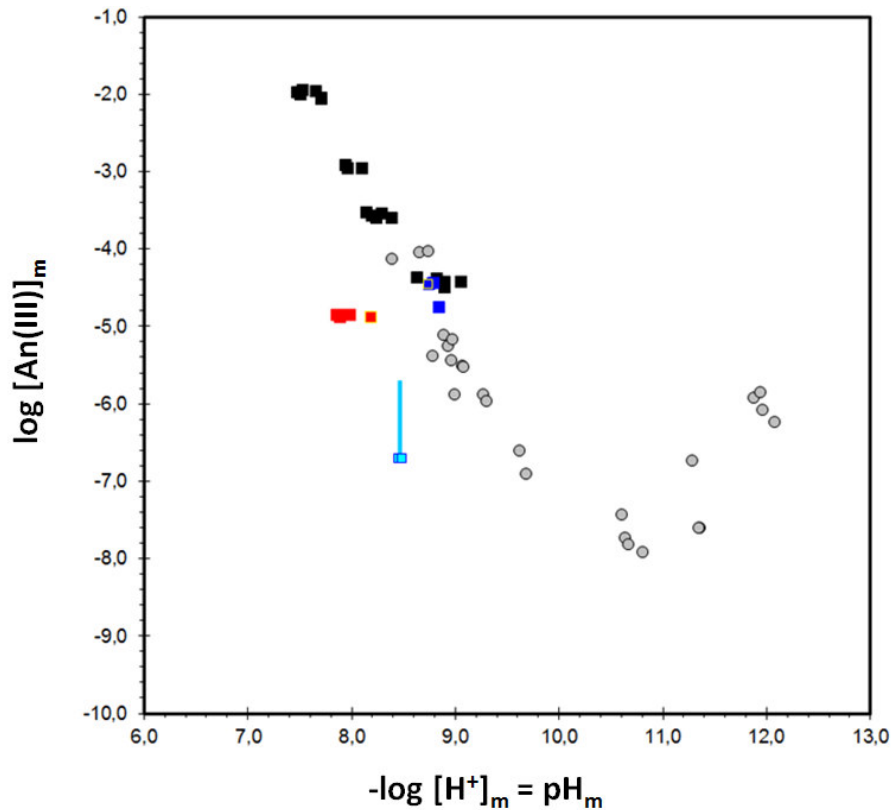
Zur weiteren Analyse der An(III)-Speziation in salinärer 3.5 M MgCl<sub>2</sub>-Lösung unter Anwesenheit von Carbonat wurden am INE zwei Analysen mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektrometrie (TRLFS) durchgeführt. Hierzu wurden gezielt Proben angesetzt, die identische pH<sub>c</sub>-Bedingungen besitzen, und ein carbonatfreies und ein carbonathaltiges System repräsentieren. Zu den vorequilibrierten MgCl<sub>2</sub>-Proben wurden wenige µl einer pH<sub>c</sub>-angepassten (mit Lauge auf pH<sub>c</sub> ~3 eingestellten) Cm(III) -Ausgangslösung gegeben und nach ca. 1 h Gleichgewichtseinstellung zur Messung gebracht. In Abb. 20 sind die Nd-Löslichkeitsdaten entsprechend Abb. 18 dargestellt, und die beiden TRLFS-Proben eingezeichnet. Das Konzentrationsniveau des zugegebenen Cm, in der Probe bei 2·10<sup>-7</sup> M liegend, ist deutlich unterhalb einer Löslichkeitsbegrenzung in diesen Systemen, sodass die aufgenommenen Spektren eindeutig den wässrigen Cm-Spezies zugeordnet werden können.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 65 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



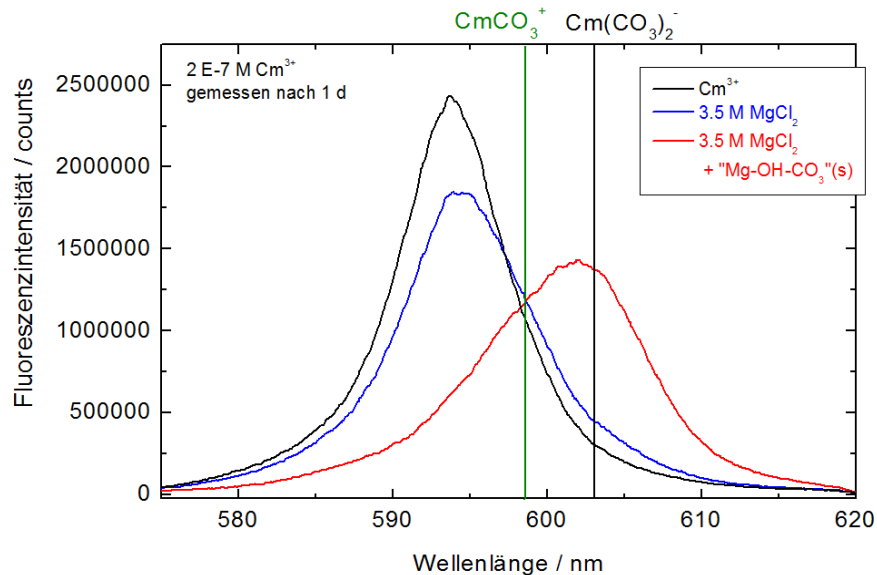
**Abb. 20.** Präparation der beiden Proben in 3.5. M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung zur Analyse der Cm(III)-Speziation mittels TRLFS. Das Konzentrationsniveau des Cm in den Proben liegt bei  $2 \cdot 10^{-7}$  M, die  $\text{pH}_c$  Werte in carbonatfreien und carbonathaltigen Proben sind nahezu identisch. Dunkelblaue Symbole: Nd-Löslichkeitsdaten in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung, Rote Symbole: Nd-Löslichkeitsdaten in carbonathaltiger  $\text{MgCl}_2$ -Lösung, Hellblaue Symbole:  $\text{pH}_c$ -Wert und Cm-Konzentration in den beiden Proben für TRLFS.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 66 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 21.** TRLFS Analyse der Proben in 3.5. M  $\text{MgCl}_2$  zur Analyse der Cm(III)-Speziation. Schwarze Linie – Cm(III)-Aquoion, Blaue Linie – carbonatfreie  $\text{MgCl}_2$ -Lösung, Rote Linie – carbonathaltige  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Es ist ein klar unterschiedliches Verhalten bzw. eine eindeutig unterschiedliche Speziation in carbonatfreier (Peaklage vergleichbar erstem Cm-Hydrolysekomplex) und carbonathaltiger (Spektrum ähnlich Cm-dicarbonato-Komplex) Lösung erkennbar.

Die Untersuchungen mit Cm(III)-TRLFS liefern eindeutige Hinweise auf das Vorliegen von Cm(III)-Carbonatkomplexen unter den gegebenen Bedingungen. In Abb. 21 wird das Spektrum in carbonathaltiger Lösung (in Blau) mit dem Spektrum einer reinen  $\text{Cm}^{3+}$ -Lösung verglichen. Es ist eine leichte Peakverschiebung zu höheren Wellenlängen zu erkennen, welche mit dem Vorliegen eines Cm-Monohydroxokomplexes ( $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ ) bzw. dem Vorliegen von Chloridkomplexen ( $\text{CmCl}^{2+}$ ,  $\text{CmCl}_2^+$ ) des Cm(III) in hochsalinaren Lösungen erklärt werden kann. Die Proben in carbonathaltiger Lösung sind deutlich verschoben und zeigen im Vergleich mit Referenzspektren für Carbonatkomplexe aus [FAN/KOE1999] eindeutig, dass unter diesen Bedingungen höhere Cm(III)-Carbonatkomplexe dominant in Lösung vorliegen. Die Proben unterscheiden sich ausschließlich hinsichtlich ihres Carbonatgehalts und somit müssen Änderungen in der Cm(III)-Speziation direkt hiermit korreliert sein. Der Vergleich mit Daten für Cm(III)-Carbonatkomplexe in NaCl Lösung liefert Argumente, dass auch in der hier analysierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösung der Cm(III)-Dicarbonatkomplex ( $\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$ ) dominant in Lösung vorliegen könnte.

Aus diesem Befund zur Cm(III)-Speziation in carbonathaltigen 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen lassen sich, zusätzlich zu den Betrachtungen zu thermodynamischen Löslichkeitsphänomenen, wichtige Rückschlüsse auf das mögliche Sorptionsverhalten trivalenter Actiniden unter vergleichbaren geochemischen Randbedingungen ziehen. Da die dominanten Cm(III)-Spezies bei Abwesenheit von Carbonat unter den gewählten Bedingungen als kationische Spezies vorliegen, für die Cm-Speziation bei Anwesenheit von Carbonat jedoch anionische Cm-Komplexe in Lösung wahrscheinlich sind, existieren wesentliche Implikationen für die Übertragbarkeit von Sorptionsexperimenten in carbonatfreien auf carbonathaltige  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	Seite: 67 von 82
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

### 4.2.3 Fazit

Anhand neuer experimenteller Studien wurden belastbare Daten zur Einschätzung eines Carbonateffekts auf trivalente Actiniden in salinaren  $MgCl_2$ -Lösungen gewonnen. Während es anhand der neuen Befunde nicht möglich ist ein detailgenaues chemisches Modell auf Basis eindeutig charakterisierter chemischer Spezies zu entwickeln, ermöglichen die Daten ein deutlich verbessertes Prozessverständnis und stellen belastbare empirische Daten zu der Löslichkeit trivalenter Actiniden unter den untersuchten Bedingungen dar.

Neue Nd(III)-Löslichkeitsexperimente in carbonatfreien Kontrollexperimenten bestätigen frühere Löslichkeitsmessungen (wie in Kapitel 2 bzw. [NEC/ALT2009] dargestellt). Die Neodym-Löslichkeit in 0.25 M  $MgCl_2$  ist nach Carbonatzugabe deutlich um eine Größenordnung relativ zum carbonatfreien System erhöht. Ein ähnliches Verhalten wird in 1.0 M  $MgCl_2$ -Lösung gefunden. Die beobachtete deutliche Löslichkeitserniedrigung in 2.5 M und insbesondere 3.5 M  $MgCl_2$  relativ zum carbonatfreien System, bei entsprechend identischen Ionenstärken, liefert eindeutigen Hinweis auf die Bildung eines weniger löslichen, carbonathaltigen Neodym-Bodenkörpers unter salinaren Bedingungen. Da die Löslichkeit nach > 1 Jahr nicht verändert ist, trat in den Proben während dieses Zeitraum offenbar keine weitere Bodenkörperumwandlung auf. Das XRD-Diffraktogramm der initial eingesetzten  $Nd(OH)_3(s)$ -Festphase nach 3 Monaten Experimentlaufzeit liefert keinen Hinweis auf weitere kristalline Nd-Phasen in makroskopischen Mengen. Jedoch ist der Effekt von „Coating“ eines Festkörpers bekannt, welcher die beobachteten Prozesse beschreiben kann. Die Löslichkeit und Gleichgewichtsprozesse in Lösung werden hierbei nicht durch das kristalline Bulk-Material, sondern durch eine vergleichsweise dünne und chemisch alterierte Oberflächenschicht bestimmt.

Experimente mit stark radioaktivem Americium in 3.5 M  $MgCl_2$ -Lösung liefern eindeutig zum chemisch vergleichbaren nicht-radioaktiven Nd(III)-System analoge Ergebnisse. Es liegt kein Hinweis auf Radiolyseeffekte (höhere Am(V) Oxidationsstufe) vor. Die Sorption von An(III) an Fe-Festphasen unter den gewählten experimentellen Bedingungen beeinflusst erwartungsgemäß nicht die angewendete experimentelle Methodik zur Ableitung thermodynamischer Löslichkeitsdaten. Der qualitative Befund, dass Carbonatkomplexierung im betrachteten System trivalenter Actiniden zu einer deutlichen Löslichkeitserniedrigung relativ zum carbonatfreien System führt, ist korrekt. Die Möglichkeit einer detaillierten modellmäßigen Beschreibung und einer exakten thermodynamischen Quantifizierung dieses Effektes in konzentrierten  $MgCl_2$ -Lösungen ist derzeit nicht gegeben. Die im Experiment bei Anwesenheit der Mg-Hydroxocarbonatphasen in 3.5 M  $MgCl_2$ -Lösung gefundenen Am-Konzentrationen liegen auch nach > 1 Jahr vergleichsweise hoch bei ca.  $10^{-5}$  M, jedoch deutlich niedriger als die  $Nd(OH)_3(s)$ -Löslichkeiten im carbonatfreien System. Eine weitere Folgerung aus den hier dargestellten Experimenten ist, dass Sorptionsexperimente in  $MgCl_2$ -reichen Systemen bei Anwesenheit von Mg-Hydroxocarbonat-Festphasen nicht direkt mit Daten aus carbonatfreien Systemen verglichen werden können, da die Speziation trivalenter Actiniden in carbonatfreien und carbonathaltigen Systemen, wie mit Cm(III)-TRLFS gezeigt, deutlich unterschiedlich ist und potentiell die Wechselwirkung mit Mineraloberflächen signifikant beeinflussen kann.

Es besteht für salinare  $MgCl_2$ -Systeme Forschungsbedarf bezüglich der genauen chemischen Identität löslichkeitsbestimmender Actinid-Festphasen und deren Löslichkeitsprodukte  $K_{sp}$ , der Beschreibung von Carbonatspeziation und Carbonatkonzentration in Lösung bzw. der Relevanz der beobachteten pH-Verschiebungen, sowie hinsichtlich der Ableitung der Actinidenspeziation und Aktivitätskoeffizienten für An(III)-Carbonatkomplexe.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 68 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

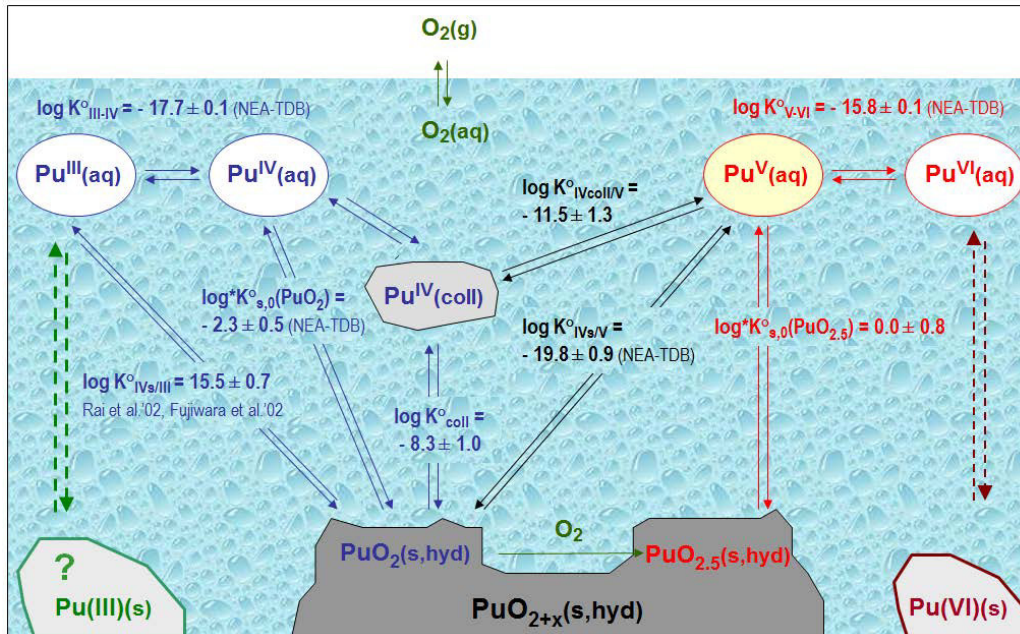
### 4.3 PLUTONIUMLÖSLICHKEIT IN CARBONATHALTIGEN MAGNESIUMCHLORID-SYSTEMEN UNTER REDUZIERENDEN BEDINGUNGEN

Für die Analyse eines Carbonateffekts auf die Plutoniumlöslichkeit und –speziation ist ein grundlegendes Verständnis der Pu-Redoxchemie in wässrigen Lösungen notwendig. In Abb. 22 sind wesentliche Redoxstufen in wässriger Lösung und bekannte Gleichgewichtskonstanten für niedrige Ionenstärken dargestellt, auf eine Darstellung des Einflusses von  $\text{pH}_c$  oder der Ionenstärke wird in diesem einführenden Rahmen verzichtet. Da Pu(IV)-oxid  $\text{PuO}_2(\text{s})$  bzw. Pu(IV)-Oxyhydroxide als Festphasen sehr stabil sind, werden sie allgemein als löslichkeitsbestimmende Phasen über einen sehr weiten Bereich von Redoxbedingungen und  $\text{pH}_c$ -Bedingungen angesehen. Diese Festphasen stellen auch unter stark reduzierenden Bedingungen im Allgemeinen die löslichkeitsbestimmenden Plutonium-Festphasen dar. Ausgehend von diesen Phasen können sich Gleichgewichte mit vierwertigen Pu-Oxidationsstufen in Lösung bzw. kolloidalen  $\text{Pu(IV)}_{\text{coll}}$ -Spezies ausbilden, welche die Löslichkeit bestimmen. Unter oxidierenden Bedingungen können Redoxprozesse zu höheren Pu-Oxidationsstufen, d.h. Pu(V) und Pu(VI) führen. Diese sind für die innerhalb dieses Auftrags untersuchten geochemischen Randbedingungen jedoch nicht relevant. Unter stark reduzierenden Bedingungen ist bekannt, dass Pu(IV)-Festphasen im Gleichgewicht mit reduzierten Pu(III)-Spezies in Lösung vorliegen können. Ebenfalls ist bekannt, dass Gleichgewichtsprozesse zwischen Pu(III)- und Pu(IV)-Spezies in Lösung stattfinden können. Für niedrige Ionenstärken gibt es verschiedene Hinweise, dass Pu(III) keine stabilen Festphasen ausbilden kann. Eine Übersicht zur Plutoniumchemie unter reduzierenden Bedingungen und bei Anwesenheit von Sauerstoff ist gegeben in [NEC/ALT2007a], [NEC/ALT2007b].

In konzentrierten carbonathaltigen  $\text{MgCl}_2$ -Systemen wird die Situation durch Ionenstärkeeffekte und eine mögliche Komplexierung von Pu(III) mit Carbonat deutlich verkompliziert. Das Kriterium für die relative Stabilität oder Instabilität einer aquatischen Spezies bzw. Festphase ist die freie Gibbs-Energie. Aufgrund von Ion-Wechselwirkungsprozessen in salinaren Lösungen kann es zu einer deutlichen Beeinflussung dieser Größe kommen, und entsprechende Gleichgewichtsprozesse in Lösung können entscheidend beeinflusst werden. Dieses ist unter anderem ein Grund, warum Befunde bei niedrigen Ionenstärken nicht ohne eine eingehende Validierung auf saline Bedingungen extrapoliert werden können. Die Komplexierung eines Actinid (d.h. beispielsweise der Ersatz von einem oder zwei Wassermolekülen aus der ersten Koordinationssphäre von An(III) durch stark komplexierendes Carbonat) beeinflusst ebenfalls stark die Gibbs-Energie des entsprechenden aquatischen Komplexes oder Bodenkörpers. Aufgrund der erheblichen Komplexität ist es somit derzeit nicht möglich, das Verhalten von Pu unter reduzierenden Bedingungen in carbonathaltigen Magnesiumchlorid-Lösungen auf Basis vorhandener thermodynamischer Daten belastbar vorhersagen zu können. Zielführend ist hier, in einem ersten Schritt, eine orientierende experimentelle Untersuchung zur Ableitung genereller geochemischer Trends und Prozesse, wie sie im Rahmen der nachfolgend dargestellten Arbeiten durchgeführt wurde.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 69 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 22.** Schematische Darstellung von chemischen Gleichgewichten und Redoxprozessen im aquatischen Plutonium-System [ALT/GEC2011]. Unter stark reduzierenden Bedingungen können sowohl dreiwertige als auch vierwertige Plutoniumspezies in Lösung auftreten. Während Pu(IV)-Oxyhydroxid-Festphasen ein sehr großes Stabilitätsfeld besitzen, ist die Existenz dreiwertiger Plutoniumfestphasen in derzeit nicht hinreichend geklärt, sodass es hier zu Unsicherheiten bei Quelltermableitungen kommen kann.

In wieweit dreiwertige Pu-Festphasen unter den gewählten stark reduzierenden Bedingungen stabil sind, oder ob Transformationsprozesse in vierwertiges Plutonium  $\text{PuO}_2(\text{am})$  stattfinden, und somit Pu(IV)-Festphasen die Pu-Löslichkeit (und Pu-Quellterme) in salinaren carbonathaltigen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen kontrollieren, ist Gegenstand der nachfolgend dargestellten Untersuchungen.

### 4.3.1 Experimentelles und Probenpräparation

Die Löslichkeit, Festphasenstabilität und Redoxspeziation von Plutonium in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen wurde in stark reduzierenden Lösungen bei An- und Abwesenheit von Carbonat untersucht.  $\text{Mg}^{2+}$  hat bekanntermaßen die Eigenschaft, Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) aus wässrigen Lösungen über die Ausfällung von Mg-Carbonat-Festphasen zu begrenzen. Die Bildung des thermodynamisch stabilen Magnesit ( $\text{MgCO}_3(\text{s})$ ) ist jedoch kinetisch stark behindert. Vielmehr wird die Bildung langzeit-metastabiler Magnesium-Hydroxo-Carbonat-Festphasen beobachtet, welche sowohl den  $\text{pH}_c$ -Wert als auch relativ hohe Carbonatkonzentrationen in Lösung kontrollieren. Die für Carbonat-Komplexierungsreaktionen von Actiniden entscheidende Carbonatkonzentration in Lösung kann somit nicht vernachlässigt werden und muss in Betrachtungen zur Actiniden-Löslichkeit und Quelltermabschätzungen mit aufgenommen werden.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 70 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

Löslichkeitsexperimente und Probenpräparation für XANES-Untersuchungen (XANES: *X-ray absorption near-edge structure*, Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie) wurden in einer Ar-Handschuhbox des KIT-INE unter Inertgas-Atmosphäre (Ar) durchgeführt. XANES ist eine Synchrotron-basierte analytische Methode und ermöglicht die Analyse von Oxidationsstufenverteilungen in einer wässrigen oder festen Probe. In einem ersten Schritt wurden 3.5 M  $MgCl_2$ -Lösungen mit  $Na_2CO_3$ -Lösungen versetzt, was zur Ausfällung von  $Mg-OH-CO_3$ -Festphasen führte. Das Vorgehen ist analog zu dem im Kapitel 4.2.1 beschriebenen. Nach einer Vorequilibration mit metallischem Eisenpulver, um stark reduzierende Bedingungen in der Lösung zu fixieren, wurde  $^{242}Pu$  hinzugegeben. Das verwendete Plutonium entspricht dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen. Wie in Abb. 23 dargestellt, erfolgte die Zugabe von  $^{242}Pu$  aus der Übersättigung (durch Zupipettieren einer elektrochemisch präparierten und mit UV-VIS hinsichtlich der vorliegenden Pu-Oxidationsstufe charakterisierten sauren Pu(III)-Ausgangslösung). Entsprechend Abb. 24 erfolgte zudem aus der Untersättigung die Zugabe einer vorher präparierten und charakterisierten  $PuO_{2+x}$ -Festphase, die unter reduzierenden Bedingungen hinsichtlich des Löslichkeitsverhaltens dem  $PuO_2(s,hyd)$  entspricht. Durch die Wahl von Übersättigungs- bzw. Untersättigungsbedingungen können kinetische Effekte bei der Gleichgewichtseinstellung bewertet werden und das Auftreten spezifischer Festphasen oder metastabiler bzw. kolloidaler Phasen analysiert werden. Die Proben wurden über einen ausgedehnten Zeitraum von 582 Tagen untersucht, wobei  $pH_c$ , Redoxpotential sowie die Plutoniumkonzentrationen in Lösung nach Abtrennung kolloidaler Fraktionen durch 10 kD-Ultrafiltration analysiert wurden. Nach Beendigung der Experimente wurden ausgewählte Proben für die XANES-Analysen der Pu-Oxidationsstufenverteilung an der INE-Beamline for Actinide Research bei ANKA präpariert. Hierzu wurden abfiltrierte Festphasen aus den Experimenten in verschließbare Kunststoffröhrchen eingebracht und unter anhaftender Lösung Pu-L<sub>3</sub>-XANES-Spektren aufgenommen. Sämtliche Arbeitsschritte wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt, wobei eine Oxidation der Proben durch Luftsauerstoff ausgeschlossen werden kann.

Das Ansetzen von Löslichkeitsexperimenten aus der Übersättigung ist schematisch in Abb. 23 dargestellt. In 10 ml einer 3.5 M  $MgCl_2$ -Lösung wurde eine kleine Spatelspitze der unter diesen Bedingungen stabilen Sorelphase eingebracht, die aus Experimenten des INE entnommen wurde, sowie eine geringe Menge Eisenpulver (Merck, p.a., Partikelgröße 10  $\mu m$ ). Das System wurde über ca. 2 Wochen vorequilibriert, wobei sich ein durch die Sorelphase gepufferter  $pH_c$ -Wert einstellte und stark reduzierende Bedingungen erzeugt wurden. In den Experimenten mit Carbonat wurde dementsprechend eine vorher präparierte Mg-Hydroxocarbonat-Festphase hinzugegeben, wodurch sowohl  $pH_c$  als auch die Carbonatkonzentration in Lösung definiert wurden. In diese hinsichtlich Redoxbedingungen,  $pH_c$  und ggf. Carbonat vorequilibrierten Systeme wurde aus der Übersättigung wenige  $\mu l$  einer konzentrierten, ca. 0.1 M Pu(III)-Lösung gegeben. Unter den gewählten  $pH_c$ -Bedingungen kommt es instantan zu einer Ausfällung von (zumindest metastabilen) Pu(III)-Phasen. In Abhängigkeit der geochemischen Bedingungen liegt in Lösung Pu(III) oder Pu(IV) vor.

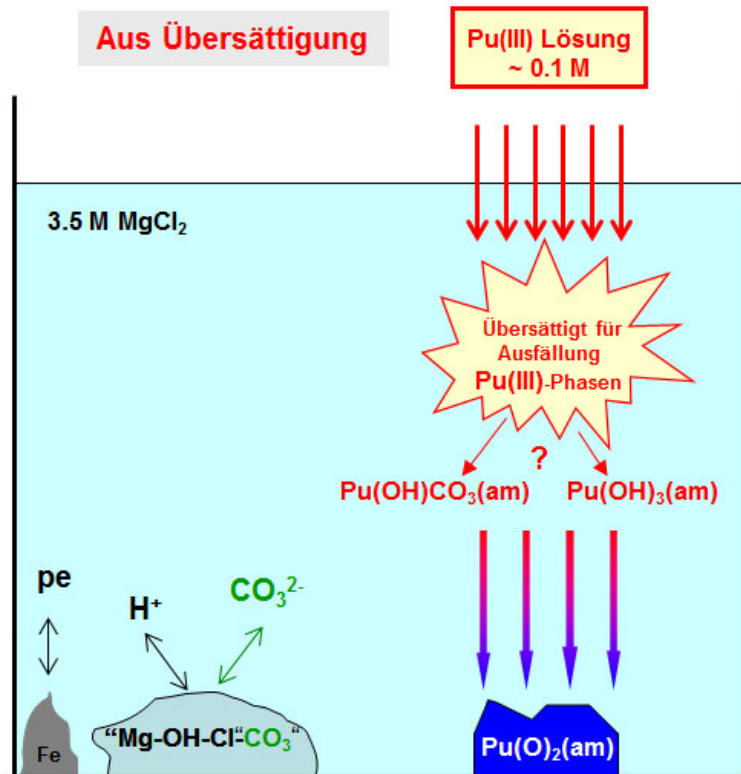




Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 71 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



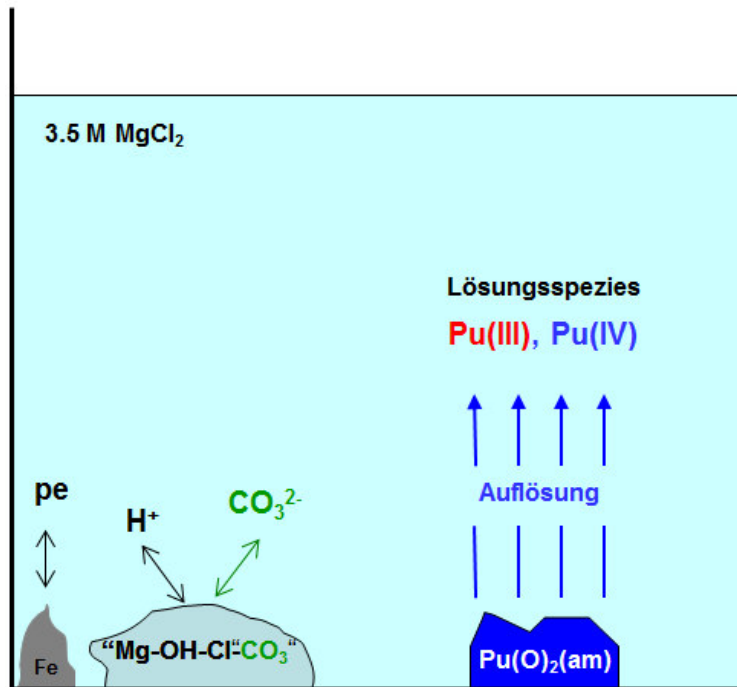
**Abb. 23.** Ansetzen der Löslichkeitsexperimente aus der Übersättigung durch Zugabe einer geringen Menge hochkonzentrierter Pu(III)-Lösung zu vorequilibrierten  $\text{MgCl}_2$ -Systemen. Es erfolgt die initiale Ausfällung von zumeist metastabilen Pu(III)-Phasen, die sich anschließend nach Festphasentransformationen in Pu(IV)-Bodenkörper umwandeln können.

Für die Löslichkeitsexperimente aus der Untersättigung (Abb. 24) sind hinsichtlich der Präparation und der Vorequilibration der 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen die ersten Schritte analog den oben beschriebenen Experimenten aus der Übersättigung. Im Fall von Experimenten aus der Untersättigung wird jedoch als Festkörper gut charakterisiertes vierwertiges  $\text{PuO}_2(\text{am})$  zu den vorequilibrierten Lösungen gegeben. In Abhängigkeit von den jeweiligen geochemischen Bedingungen und der Auflöseprozesse der Plutonium(IV)-Bodenkörper werden sich in Lösung eine Löslichkeit und Plutoniumspeziation einstellen, die von vierwertigen oder dreiwertigen Pu-Spezies dominiert wird.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 72 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

**Aus Untersättigung**



**Abb. 24.** Ansetzen der Löslichkeitsexperimente aus der Untersättigung durch Zugabe von festem  $\text{PuO}_2(\text{am})$  Bodenkörpers zu vorequilibrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen. Die wässrige Pu-Speziation wird entweder durch drei- oder vierwertige Plutoniumspezies dominiert.

Es wurden im Rahmen dieses Arbeitspakets insgesamt fünf verschiedene Proben hergestellt und zu verschiedenen Zeitpunkten (xd) analysiert (Tab. 6). In den Proben wurden  $\text{pH}_c$  und die Pu-Konzentration mittels LSC bestimmt. Die XANES Messungen erfolgten im Rahmen der letzten Probenahme.

**Tab. 6:** Proben im Rahmen des Untersuchungsprogramms zur Plutoniumlöslichkeit in carbonathaltigen in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen unter reduzierenden Bedingungen.

Probenname (in Abb. 25)	Typ	Carbonat	Eisen	Pu-Phase	Präparation
3.5 $\text{PuO}_{2+x}$ ohne Fe (xd)	Kontrolle	nein	nein (siehe auch Kap. 3)	$\text{Pu(IV)}$	Untersättigung
C1-3.5 (xd) $\text{Pu(III)}$	Experiment	nein	ja	$\text{Pu(III)}$	Übersättigung
C2-3.5 (xd) $\text{Pu(III)}$ + Carb	Experiment	ja	ja	$\text{Pu(III)}$	Übersättigung
C3-3.5 (xd) $\text{PuO}_{2+x}$	Experiment	nein	ja	$\text{Pu(IV)}$	Untersättigung
C4-3.5 (xd) $\text{PuO}_{2+x}$ + Carb	Experiment	ja	ja	$\text{Pu(IV)}$	Untersättigung



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 73 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

### 4.3.2 Löslichkeitsexperimente und XANES mit Plutonium

#### Pu-Löslichkeitsexperimente in MgCl<sub>2</sub>-Lösungen

In Abb. 25 sind die durchgeführten Löslichkeitsexperimente mit Plutonium beschrieben. Eine Diskussion erfolgt in Kapitel 4.3.3. Die Daten sind über einen Zeitraum von bis zu 582 Tagen gemessen und entsprechen relevanten pH<sub>c</sub> und Redoxbedingungen. Die pH<sub>c</sub>-Werte in den carbonatfreien Lösungen sind durch die zugegebenen Sorelphasen fixiert, diejenigen in carbonathaltigen Lösungen werden durch Mg-Hydroxocarbonat-Festphasen bestimmt. Es ist in Abhängigkeit der geochemischen Randbedingungen und der Equilibrierungszeit ein teils deutlich unterschiedliches Löslichkeitsverhalten festzustellen. Dieses hat direkte Relevanz für die Quelltermableitung von Pu in salinaren aquatischen Salzlösungen, wie sie potentiell in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II auftreten können.

Die Pu-Löslichkeit in der Vergleichsprobe ohne Fe-Zusatz (Probenbezeichnung: 3.5 PuO<sub>2+x</sub> ohne Fe (xd)) zeigt vergleichsweise stark streuende Daten zwischen 10<sup>-9</sup> M und 10<sup>-10</sup> M. Der pH<sub>c</sub>-Wert wird durch Sorelphasen gepuffert und liegt um pH<sub>c</sub> = 8.7. (Die reine Pu(IV) -Löslichkeit liegt für 3.5 M MgCl<sub>2</sub> und pH<sub>c</sub> ~ 8.7 bei ca. 10<sup>-10.8</sup> M).

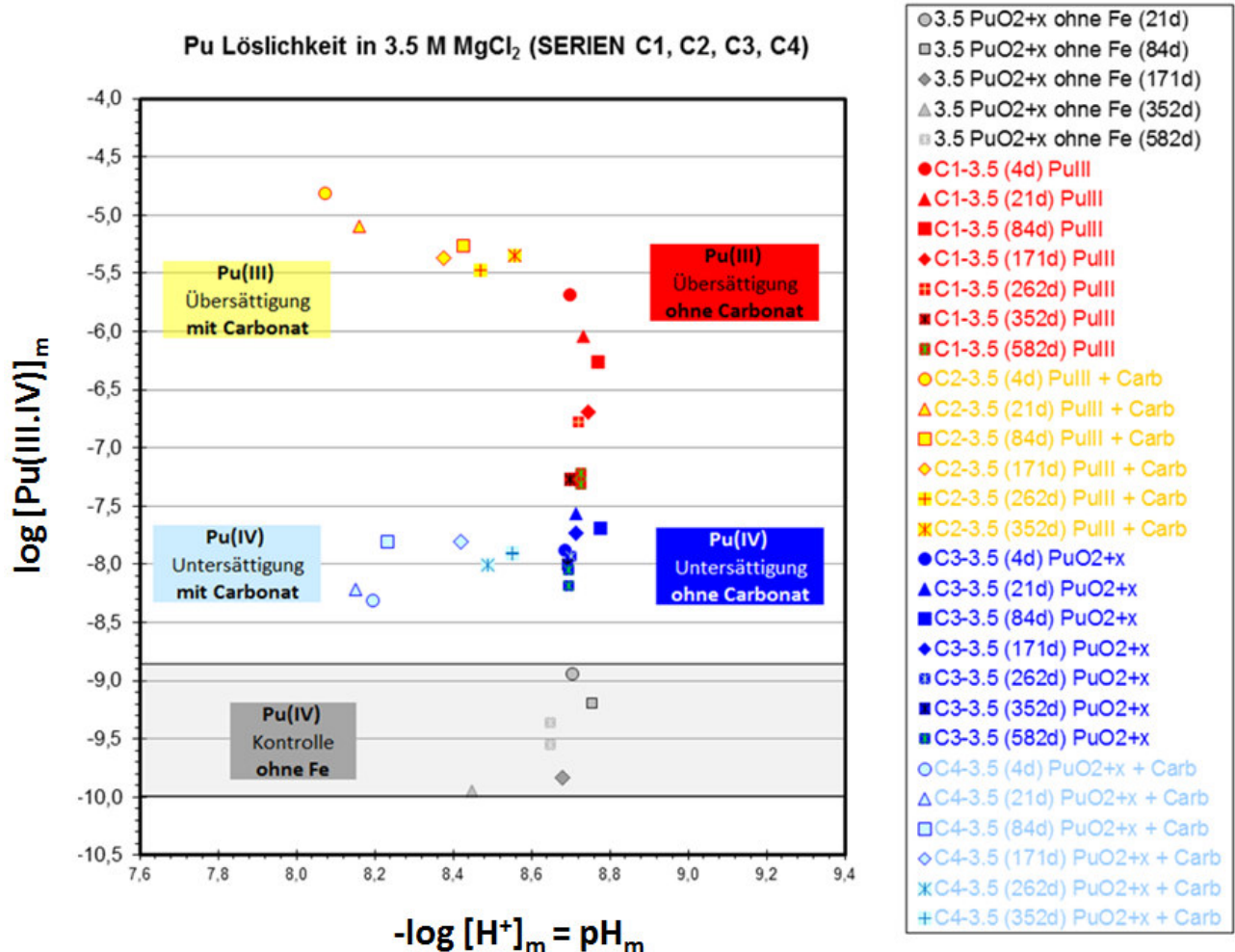
Die Daten für die carbonatfreie Serie mit Pu(III) aus der Übersättigung (Probenbezeichnung: C1-3.5 (xd) Pu(III)) zeigen sehr konstant pH<sub>c</sub>-Werte um 8.7. Es ist offensichtlich, dass über den betrachteten Zeitraum die Pu-Konzentration in Lösung systematisch von einem Wert von 10<sup>-5.7</sup> M (4 Tage) stark abgenommen hat und nach 262 Tagen auf einem Konzentrationsniveau um 10<sup>-7.2</sup> M stabil ist. Es hat somit relativ zu Messungen kurz nach Pu(III)-Zugabe eine Abnahme der Pu-Löslichkeit um 1.5 log-Einheiten stattgefunden.

Die Messungen der Pu-Löslichkeit in carbonathaltiger 3.5 M MgCl<sub>2</sub>-Lösung (Probenbezeichnung: C2-3.5 (xd) Pu(III) + Carb) zeigt über die ersten 2 Monate eine deutlichen Verschiebung im pH<sub>c</sub>-Wert, von pH<sub>c</sub> = 8.1 nach 4 Tagen über pH<sub>c</sub> = 8.2 nach 231 Tagen zu pH<sub>c</sub> = 8.4 nach 84 Tagen. In der weiteren Zeit kam es nur noch zu moderaten Änderungen im pH<sub>c</sub>-Wert, der nach 352 Tagen bei pH<sub>c</sub> = 8.6 gefunden wurde. Dieses Verhalten ist mit einer langsamen Equilibrierung des Carbonatsystems innerhalb von ~1.5 Jahren zu erklären. Die Pu Konzentrationen ändern sich innerhalb der ersten drei Wochen von 10<sup>-4.8</sup> M auf 10<sup>-5.4</sup> M. Ab 84 Tagen Equilibrierungszeit bleiben die Pu Konzentrationen relativ konstant auf diesem hohen Konzentrationsniveau.

Das Experiment mit Pu(IV)-Festphase aus der Untersättigung bei Abwesenheit von Carbonat (Probenbezeichnung: C3-3.5 (xd) PuO<sub>2+x</sub>) zeigt vergleichsweise konstante Werte (10<sup>-7.6</sup> M – 10<sup>-8.2</sup> M). Die pH<sub>c</sub>-Werte bleiben über den gesamten Zeitraum sehr konstant im Sorelphasengepufferten Bereich. In dem Experiment mit Pu(IV)-Festphase und Anwesenheit von Carbonat (Probenbezeichnung: C4-3.5 (xd) PuO<sub>2+x</sub> + Carb) ist eine deutliche Verschiebung der pH<sub>c</sub>-Bedingungen zu sehen. Dieses Verhalten entspricht der entsprechenden Serie mit Pu(III) aus der Übersättigung und ist eindeutig als Effekt der pH<sub>c</sub>-Wert kontrollierenden Mg-Hydroxocarbonat-Festphase zu begreifen. Die Pu-Konzentration ist nach 84 Tagen konstant auf einem Niveau zwischen 10<sup>-7.8</sup> M und 10<sup>-8.1</sup> M.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 74 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 25.** Löslichkeit von Plutonium aus der Übersättigung und Untersättigung in 3.5 M MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei Anwesenheit und Abwesenheit von Carbonat. Blaue und graue Symbole entsprechen Experimenten mit PuO<sub>2+x</sub>(s) aus der Untersättigung, gelbe und rote Symbole entsprechen Experimenten mit Pu(III) aus der Übersättigung. Genaue Definition der verschiedenen Probensysteme in Tab. 6.

### XANES Analyse der Pu-Festphasen

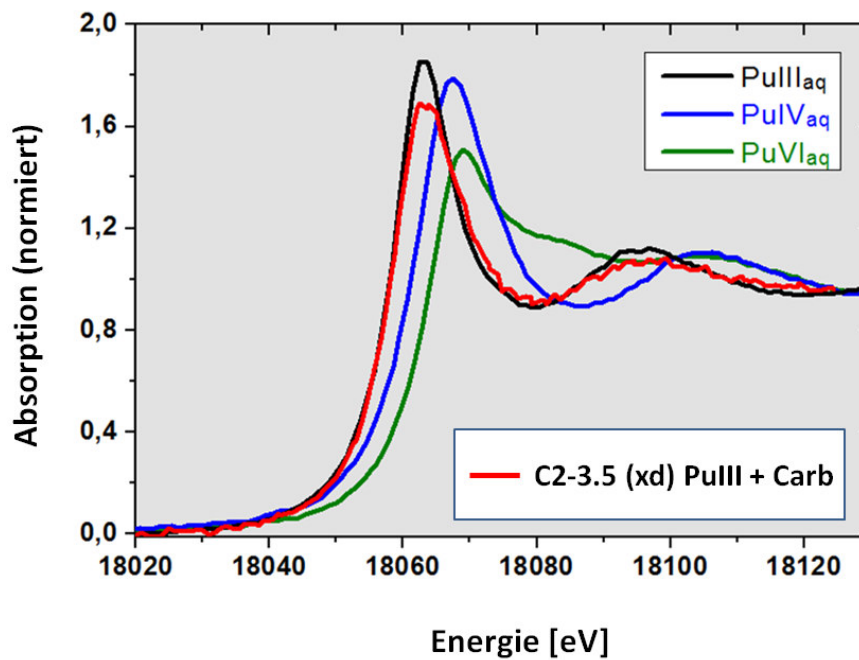
Es wurden nach Abschluss der Löslichkeitsexperimente XANES Analysen von Festphasen für drei ausgewählten Proben durchgeführt – C1-3.5 (xd) PuIII, C2-3.5 (xd) PuIII + Carb und C3-3.5 (xd) PuO<sub>2+x</sub>. Da das Volumen der Probe C2-3.5 (xd) PuIII + Carb mit Pu(III) im Carbonatsystem zu gering für umfangreiche Analysen der Lösungszusammensetzung war, wurde lediglich eine Probenpräparation der Festphase für XANES vorgenommen und auf eine Analyse der wässrigen Phase mit XANES verzichtet.

Die XANES Messungen wurden an der INE-Beamline for Actinide Research bei ANKA in Karlsruhe aufgenommen und werden mit bekannten Referenzspektren definierter Plutoniumredoxstufen



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 75 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

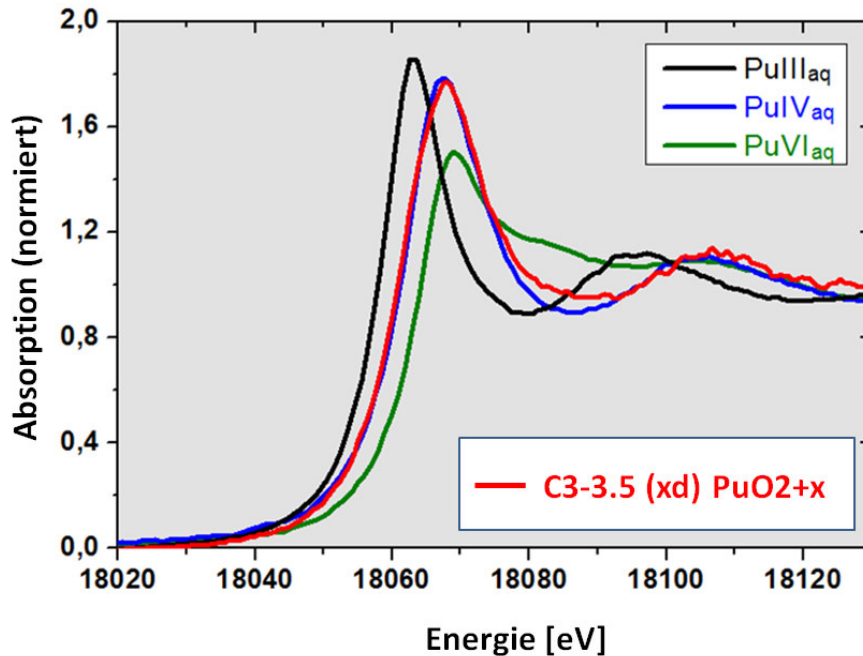
verglichen. Da sich die Lage der XANES-Spektren in charakteristischer Weise als Funktion verschiedener Plutoniumoxidationsstufen abbilden lässt, steht hierdurch eine direkte Methode zur Analyse der Plutoniumredoxspeziation in Bodenkörpern aus salinaren Proben zu Verfügung. Da die Festphasenproben für XANES im Kontakt mit der equilibrierten reduzierenden Lösung bleiben können und nicht hiervon separiert werden müssen, reflektieren diese Analysen die Bedingungen der equilibrierten Proben „in-situ“, was gerade bei der Analyse potentiell stark redoxsensitiver Proben ein erheblicher Vorteil ist.



**Abb. 26.** XANES der Probe C2-3.5 (xd) Pu(III) + Carb aus der Übersättigung in carbonathaltiger 3.5 M  $MgCl_2$ -Lösung (in Rot). XANES-Referenzspektren verschiedener aquatischer Plutoniumoxidationsstufen sind eingetragen (Schwarz: Pu(III), Blau: Pu(IV), Grün: Pu(VI)). Es ist für die Probe C2-3.5 (xd) Pu(III) + Carb eine eindeutige Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum für Pu(III) zu sehen.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 76 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017



**Abb. 27.** XANES der Probe C3-3.5 (xd)  $\text{PuO}_{2+x}$  mit Pu(IV)-Festphase aus der Untersättigung im 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -System ohne Carbonat (in Rot). XANES-Referenzspektren verschiedener aquatischer Plutoniumoxidationsstufen sind eingetragen (Schwarz: Pu(III), Blau: Pu(IV), Grün: Pu(VI)). Es ist eine eindeutige Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum für Pu(IV) zu sehen.

Die XANES-Analyse (Abb. 26, C2-3.5 (xd) PuIII + Carb) zeigt eindeutig, dass im carbonathaltigen  $\text{MgCl}_2$ -System auch nach 582 Tagen ein Pu(III)-Bodenkörper vorliegt. Der Bodenkörper aus dem Experiment mit Pu(IV) aus der Untersättigung (Abb. 27) ist identisch mit dem XANES Spektrum der Probe C1-3.5 (xd) PuIII aus der Übersättigung im carbonatfreien System und zeigt eindeutig das Vorliegen von tetravalentem Plutonium. Dieses ist ein eindeutiger Hinweis, dass sich in carbonatfreier 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung der initial ausgefällte Pu(III)-Bodenkörper über den Experimentzeitraum in einen löslichkeitsbestimmenden Pu(IV)-Bodenkörper (mutmaßlich  $\text{PuO}_2(\text{s})$ ) umgewandelt hat.

## Zusammenfassung von Pu-Löslichkeitsexperimenten und XANES-Analysen

Die Referenzmessungen (3.5  $\text{PuO}_{2+x}$  ohne Fe (xd)) in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$  unter Abwesenheit von Carbonat und Fe, d.h. unter nicht-reduzierenden Bedingungen, liegen bei den erwarteten sehr niedrigen Plutoniumkonzentrationen. Wie in Kapitel 3 beschrieben, ist dieses Verhalten mit dem Vorliegen dominanter aquatischer Pu(V)-Spezies bei diesem  $\text{pH}_c$ -Wert und nicht-reduzierenden Redoxbedingungen zu erklären.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 77 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00	Stand: 16.02.2017

Die Probe C3-3.5 (xd)  $\text{PuO}_{2+x}$  in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$  unter carbonatfreien Bedingungen und ursprünglich zugegebener  $\text{PuO}_2(\text{s})$ -Festphase zeigt konstante Plutoniumlöslichkeit um einen Wert von  $10^{-8}$  M. Dieses Verhalten entspricht wässrigen Pu(III)-Spezies im Gleichgewicht mit einer Pu(IV)-Oxyhydroxid-Festphase, wie sie im Rahmen dieser Studie durch XANES bestätigt werden konnte. Die Probe C4-3.5 (xd)  $\text{PuO}_{2+x}$  + Carb im entsprechenden carbonathaltigen System zeigen vergleichbare Plutoniumkonzentrationen bei leicht niedrigeren  $\text{pH}_c$ -Werten. Ein deutlich löslichkeitserniedrigender Effekt relativ zum carbonatfreien System, wie in Kapitel 4.2.2 für Nd(III) und Am(III) beschrieben, tritt in diesen Experimenten nicht auf. Ein signifikanter Einfluss von Carbonatkomplexierung auf wässrige Pu(IV)-Spezies wurde nicht beobachtet.

Die carbonatfreie Probe C1-3.5 (xd) PuIII mit Pu(III) aus der Übersättigung in carbonatfreier 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung zeigt eine wesentliche Abnahme der Plutoniumkonzentration mit der Zeit. Die hohen Pu-Konzentrationen nach kurzen Equilibrierungszeiten können mit einer Löslichkeitskontrolle durch Pu(III)-Festphasen (angenähert  $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ ) erklärt werden, welche sich im Gleichgewicht mit aquatischen Pu(III)-Spezies befinden. Die Abnahme der Plutoniumkonzentration auf niedrige Werte um  $10^{-7.3}$  M nach längerer Equilibrierungszeit kann entsprechend dem XANES-Befund in dieser Studie mit der Bildung einer Pu(IV)-Hydroxid-Festphase korreliert werden. Die experimentelle gefundene Umwandlung einer initial ausgefallten  $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ -Festphase in eine stabilere  $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ -Festphase ist in Übereinstimmung mit thermodynamischen Rechnungen für carbonatfreie Systeme.

Die Probe C2-3.5 (xd) PuIII + Carb in 3.5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung mit Pu(III) aus der Übersättigung im Carbonatsystem zeigt, verglichen mit dem carbonatfreien System, ein drastisch unterschiedliches Verhalten. Auch nach 582 Tagen Equilibrierungszeit bleibt die Plutoniumkonzentration stabil auf einem relativ hohen Konzentrationsniveau um  $10^{-5.4}$  M. Im Gegensatz zu den beiden zuvor diskutierten Proben liefert XANES-Analyse eindeutige Beweise für das unerwartete Vorliegen einer Plutonium-Festphase in der dreiwertigen Oxidationsstufe. Dieses Verhalten kann plausibel durch eine Stabilisierung der dreiwertigen Plutoniumoxidationsstufe durch Carbonat in der Festphase erklärt werden. Es ist festzustellen, dass in erster Näherung die Pu-Konzentrationen in diesem System vergleichbar mit den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Experimenten in analogen Nd(III)- bzw. Am(III)-Systemen ist. Eine vertiefte und systematische Analyse dieses relevanten Systems und basierend hierauf die Ableitung eines belastbaren thermodynamischen Modells, konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen.

### 4.3.3 Fazit

In stark reduzierenden und konzentrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen kann sich die Plutonium-Speziesverteilung durch Redoxeffekte deutlich ändern, so dass hierdurch die Plutonium-Löslichkeit und somit der Plutonium-Quellterm signifikant beeinflusst werden kann. Dieses trifft insbesondere für Systeme zu, in denen stark komplexierende Liganden wie Carbonat in salinaren Lösungen eine relative Stabilisierung dreiwertiger Plutonium-Festphasen bewirken können. Entsprechende Pu-Redoxprozesse, und Aussagen zum Vorliegen drei- oder vierwertiger löslichkeitsbestimmender Plutonium-Festphasen, müssen im Rahmen von belastbaren Quelltermabschätzungen zuverlässig bestimmt werden. Sie können jedoch keinesfalls aus Befunden für Lösungen niedriger Ionenstärke abgeleitet werden.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 78 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

Wie in dieser Studie experimentell gezeigt, ist insbesondere die Löslichkeit und Redoxspeziation von Plutonium in carbonatfreier und carbonathaltiger 3.5 M  $MgCl_2$ -Lösung stark von Redoxprozessen abhängig. Während die hier dargestellten experimentellen Befunde Hinweise ergeben, dass die Pu(III)-Konzentration in carbonathaltigen konzentrierten  $MgCl_2$ -Lösungen durch löslichkeitskontrollierende Pu(III)-Phasen bestimmt werden kann und diese vergleichsweise hohe Plutoniumkonzentrationen bedingen, werden in Experimenten aus der Untersättigung mit Pu(IV)-Festphasen, bzw. nach Transformation einer initialen Pu(III)-Festphase in  $PuO_2(s,hyd)$ , durchwegs niedrige Pu-Konzentrationen im Bereich  $10^{-8}$  M gefunden. Es gibt hinsichtlich der Plutoniumchemie und Pu-Löslichkeitsbegrenzung in stark reduzierenden salinaren  $MgCl_2$ -Lösungen weiteren Forschungsbedarf bezüglich der genauen Stöchiometrie, Langzeitstabilität und chemischen Charakteristik relevanter löslichkeitsbestimmender Pu(III)-Festphasen, sowie hinsichtlich einer systematischen umfassenden thermodynamischen Beschreibung dieser Systeme.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 79 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

### LITERATURVERZEICHNIS

- [ALT/GAO2010] Altmaier, M., Gaona, X., Fellhauer, D., Buckau, G. (Hrsg.), KIT Scientific Reports 7572, KIT Scientific Publishing (2010).
- [ALT/GAO2013] Altmaier, M.; Gaona, X.; Fanghänel, Th., Chemical Reviews (2013), 113, 901–943.
- [ALT/GEC2011] Altmaier, M., Geckeis, H., Actinide Research Quarterly, No.2, (2011), pp. 29-32.
- [ALT/MET2003] Altmaier, M., Metz, V., Neck, V., Müller, R., Fanghänel, Th., Geochim. Cosmochim. Acta 67, 3595 - 3601 (2003).
- [ALT/NEC2008] Altmaier, M., Neck, V., Fanghänel, Th., Radiochim. Acta 96, 541–550 (2008).
- [ALT/NEC2009] Altmaier, M., Neck, V., Lützenkirchen, J., Fanghänel, Th., Radiochim. Acta 97, (2009), pp. 187-192.
- [ALT/VER2012] Altmaier, M.; Vercouter, T., in: Radionuclide Behaviour in the Natural Environment: Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry Book Series. Book Editor(s): Poinssot, C.; Geckeis, H.; Woodhead Publishing Series in Energy. (2012), 44-69.
- [BAE/MES1976] Baes, C.F., Mesmer, R.E., The Hydrolysis of Cations. Wiley, New York (1976).
- [BRE/ALT2007] Brendebach, B., Altmaier, M., Rothe, J., Neck, V., Denecke, MA., Inorg. Chem. 46, 6804-6810 (2007).
- [CIA1980] Ciavatta, L., Ann. Chim. (Rome) 70, 551-567 (1980).
- [DIA/RAG1998] Diakonov, I.I., Ragnarsdottir, K.V., Tagirov, B.R., Chemical Geology 151, 327-347 (1998).
- [DIA/TAG 1998] Diakonov, I.I., Tagirov, B.R., Ragnarsdottir, K.V., Radiochim. Acta 81, 107-116 (1998).
- [EDE/BUC1983] N.M. Edelstein, J. Bucher, R.J. Silva, H. Nitsche. Report ONWI-399, LBL-15055, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley (1983).
- [FAN/KIM 1994] Fanghänel, Th., Kim, J.I., Paviet, P., Klenze, R., Hauser, W., Radiochim. Acta 66/67, 81-87 (1994).



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 80 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

[FAN/KIM 1995] Fanghänel, Th., Kim, J.I., Klenze, R., Kato, Y., J. Alloys and Comp. 225, 308-311 (1995).

[FAN/KOE1999] Fanghänel, Th., Könnecke, Th., Weger, H., Paviet-Hartmann, P., Neck, V., Kim, J. I., Journal of Solution Chemistry (1999), Vol. 28, <http://link.springer.com/journal/10953/28/4/page/>, Issue 4, pp. 447-462.

[FEL/RAI1989] Felmy, A.R., Rai, D., Schramke, J.A., Ryan, J.L., Radiochim. Acta 48 29-35 (1989).

[FEL2013] Fellhauer, D., Untersuchungen zur Redoxchemie und Löslichkeit von Neptunium und Plutonium, Dissertation Universität Heidelberg, 2013.

[FUJ/YAM2020] Fujiwara, K., Yamana, H., Fujii, T., Moriyama, H.: J. Nucl. Fuel Cycle Environ. (Japan) 7, 17-23 (2001) and Radiochim. Acta 90, 857-861 (2002).

[GRE/FUG1992] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, (OECD, NEA). Chemical Thermodynamics Vol. 1. Chemical Thermodynamics of Uranium. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (1992).

[GRE/PUI1997] Grenthe, I., Puigdomenech, I., Modelling in Aquatic Chemistry. OECD, Nuclear Energy Agency, Paris (1997).

[GUI/FAN2003] Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H. (OECD, NEA-TDB). Chemical Thermodynamics Vol. 5. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2003).

[HAR/MOL1984] Harvie, C. F., Møller, N., Weare, J.H., Geochim. Cosmochim. Acta 48, 723-751 (1984).

[HER/GAO2015] Herm, M., Gaona, X., Rabung, Th., Fellhauer, D., Crepin, C., Dardenne, K., Altmaier, M., Geckeis, H., Pure Appl. Chem. (2015), 87(5), 487–502.

[HER2015] Herm, M., Study on the effect of speciation on radionuclide mobilization / C-14 speciation in irradiated Zircaloy-4 cladding and nitrate/chloride interaction with An(III)/Ln(III), Dissertation KIT, (2015).

[HIN/ALT2015] Hinz, K., Altmaier, M., Gaona, X., Rabung, Th., Schild, D., Richmann, M., Reed, D.T., Alekseev, E.V., Geckeis, H., New J. Chem., (2015) ,39, 849-859.

[HIN2015] Hinz, K., Interaction of Ln(III) and An(III/IV/V/VI) with borate in dilute to concentrated NaCl, CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub> solutions, Dissertation KIT (2015).



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 81 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

[HUM/BER2002] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T., Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Universal Publishers, Parkland, Florida (2002).

[KOE/FAN1997] Könnecke, Th., Fanghänel, Th., Kim, J.I., Radiochim. Acta 76, 131-135 (1997).

[LEM/FUG2001] Lemire, R.J., Fuger, J., Nitsche, H., Potter, P., Rand, M.H., Rydberg, J., Spahiu, K., Sullivan, J.C., Ullman, W.J., Vitorge, P., Wanner, H. (OECD, NEA-TDB). Chemical Thermodynamics Vol. 4. Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2001).

[NEC/ALT2007a] Neck, V., Altmaier, M., Seibert, A., Yun, Y.I., Marquardt, C.M., Fanghänel, Th., Radiochim. Acta 95, (2007) 193–207.

[NEC/ALT2007b] Neck, V., Altmaier, M., Fanghänel, Th., Comptes Rendus Chimie 10 (2007) 959-977.

[NEC/ALT2009] Neck, V., Altmaier, M., Rabung, Th., Lützenkirchen, J., Fanghänel, Th., Pure Appl. Chem., Vol. 81, (2009) pp. 1555-1568.

[NEC/FAN1998] Neck, V., Fanghänel, Th., Kim, J.I., Report FZKA 6110, Karlsruhe (1998).

[NEC/KIM2001] Neck, V., Kim, J.I., Radiochim. Acta 89, 1-16 (2001).

[NIT/EDE1985] H. Nitsche, N.M. Edelstein. Radiochim. Acta 39, 23-33 (1985).

[PIT1991] Pitzer, K.S.: Activity coefficients in electrolyte solutions. Chap. 3, CRC Press, Boca Raton, Florida (1991).

[RAB/ALT2008] Rabung, Th., Altmaier, M., Neck, V., Fanghänel, Th., Radiochim. Acta 96, 551–559 (2008).

[RAI/GOR2002] Rai, D., Gorbi, Y.A., Fredrickson, J.K., Moore, D.A., Yui, M., J. Solution Chem. 31, 433-453 (2002).

[RAI/HES1999] Rai, D., Hess, N.J., Felmy, A.R., Moore, D.A., Yui, M., Vitorge, P., Radiochim. Acta 86, 89-99 (1999).

[RAN/FUG2009] Rand, M., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Rai, D., Chemical thermodynamics Vol. 11, Chemical thermodynamics of thorium, Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2009).



Bundesamt für Strahlenschutz

## Experimentelle Arbeiten zur Absicherung von Modellrechnungen und Maximalkonzentrationen für Plutonium und Americium

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 82 von 82
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24250000	EGC	RZ	0005	00		Stand: 16.02.2017

[RAO/RAI1996] Rao, L., Rai, D., Felmy, A.R., Radiochim. Acta 72, 151-155 (1996).

[RUN/ALT2008] Runke, J., Altmaier, M., Neck, V., Fanghänel, Th., unpublished results, documented in: J. Runke; Untersuchungen zur Löslichkeit von Neptunium(V)-Hydroxidphasen und der Reduktion von Np(V) zu kolloidalem Np(IV) in wässrigen Lösungen. Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2008).

[RUN/KIM1994] Runde, W., Kim, J.I., Report RCM 01094, Technische Universität München (1994).

[SIL/BID1995] Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P.B., Wanner, H., Puigdomenech, I., (OECD, NEA). Chemical Thermodynamics Vol. 2., Chemical Thermodynamics of Americium. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (1995).

[SIL1982] Silva, R.J., Report LBL-15055, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley (1982).

[STA/KIM1988] S. Stadler, J.I. Kim. Radiochim. Acta 44/45, 39-44 (1988).

[STA/KIM1988] Stadler, S., Kim, J.I., Radiochim. Acta 44/45, 39-44 (1988).

[THEREDA2016] Internetseite des Verbundprojekts THEREDA, [www.thereda.de](http://www.thereda.de)

[TIT/STU2003] Tits, J., Stumpf, T., Rabung, Th., Wieland, E., Fanghänel, Th., Environ. Sci. Technol. 37, 3568-3573 (2003).

[TOB/GARR1958] Tobias, R.S., Garrett, A.B., J. Am. Chem. Soc. 80, 3532-3537 (1958).

[VIT/TRA1991] Vitorge, P., Tran-The, P., Report EUR 13664, Commission of the European Communities, Luxembourg (1991).

[WAN/FEL2003] Wang, Z., Felmy, A.R., Xia, Y.X., Mason, M.J., Radiochim. Acta 91, 329-337 (2003).

[YUN/BUN2001] Yun, J.-I., Bundschuh, T., Neck, V., Kim, J.I., Applied Spectroscopy 55, 273-278 (2001).